

А.А. Сутягин, Л.Ф. Манжукова

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ
ПО ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГУМАНИТАРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А.А. Сутягин, Л.Ф. Манжукова

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ
ПО ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Челябинск
2025

УДК 541.3(076)(021)

ББК 24.7я73

С 90

Сутягин, А.А. Лабораторные работы по химии высокомолекулярных соединений: учебное пособие / А.А. Сутягин, Л.Ф. Манжукова; Министерство просвещения Российской Федерации, Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет. – Челябинск: Изд-во ЮУрГГПУ, 2025. – 104 с. – ISBN 978-5-907869-80-6. – Текст: непосредственный.

Пособие содержит описание лабораторных работ, связанных с изучением структуры, способов получения и отдельных свойств высокомолекулярных соединений и полимерных материалов на их основе. Целью сборника является повышение эффективности самостоятельной подготовки студентов к выполнению лабораторных работ и анализу полученных экспериментальных результатов. Каждая работа сопровождается теоретическим введением и вопросами для предварительной подготовки, вопросами и задачами для самостоятельного решения, направленными на контроль за полнотой выполнения работы и усвоения изучаемого материала.

Издание предназначено для методического обеспечения лабораторных занятий по дисциплине «Химия высокомолекулярных соединений»; организации аудиторной и внеаудиторной работы студентов педагогических вузов, обучающихся по профилям подготовки бакалавров «Биология. Химия» и магистратуры «Естественно-географическое образование».

Пособие может быть использовано учителями школ и преподавателями учреждений дополнительного образования при организации внеурочной, исследовательской деятельности со школьниками, направленной на изучение объектов окружающей среды.

Рецензенты: Сыромолотов А.В., канд. хим. наук, доцент

Лисун Н.М., канд. пед. наук, доцент

ISBN 978-5-907869-80-6

© Сутягин А.А., Манжукова Л.Ф., 2025
© Издательство Южно-Уральского
государственного гуманитарно-педа-
гогического университета, 2025

ВВЕДЕНИЕ

Целью дисциплины «Химия высокомолекулярных соединений», включенной в состав предметной подготовки учителей химии и биологии, является ознакомление со спецификой свойств высокомолекулярных соединений, методами синтеза полимеров, особенностями их структуры и свойств, обеспечивающих их широкое применение. Высокомолекулярные соединения обладают уникальными свойствами, связанными с их структурными особенностями, существенно отличающимися их от соединений молекулярного уровня. Знакомство с данными свойствами позволяет обеспечить логичный переход к изучению надмолекулярного уровня формирования материи, проявляющегося, в том числе в сложных биологических системах.

Студент, изучивший дисциплину «Химия высокомолекулярных соединений» и выполнивший предусмотренные в ней лабораторные работы, должен:

1) иметь представление о макромолекулах, влиянии строения высокомолекулярных соединений на уникальные свойства полимеров, позволяющие рассматривать полимерное состояние как особое состояние вещества;

2) уметь определять взаимосвязи между химическим строением полимера и свойствами материала на его основе;

3) владеть методами синтеза и химической модификации полимеров.

Выполнение лабораторных работ по химии высокомолекулярных соединений включает следующие виды деятельности:

1) закрепление и углубление теоретических знаний по основным разделам учебной дисциплины;

2) выполнение химического эксперимента, связанного с определением физических и химических свойств высокомолекулярных соединений и материалов на их основе, с синтезом химических полимеров и аналитическими операциями, направленными на установление их качественных и количественных характеристик;

3) обработку и интерпретацию данных, полученных в процессе наблюдений за процессами и явлениями, происходящими при выполнении химического эксперимента, а также на основе числовых данных;

4) представление результатов химического эксперимента в различных формах выражения информации (текстовой, графической, табличной);

5) поиск дополнительной информации, направленной на объяснение процессов и явлений, наблюдаемых при проведении эксперимента;

б) решение химических задач (качественных, количественных), направленных на конкретизацию, расширение и обобщение информации по теме выполняемого эксперимента.

В данном пособии содержится описание лабораторных экспериментов, связанных с методами синтеза и анализа полимерных соединений и определения их ключевых физико-химических характеристик, а также теоретический материал и контрольные вопросы для подготовки к лабораторным работам и отчета об их выполнении.

Анализ полимеров и материалов на их основе выступает в качестве специфического раздела аналитической химии, что связано со сложностью его выполнения, обусловленной неоднородностью структуры исследуемого объекта. Эта область представляет собой одну из важнейших задач прикладной химии, значимость которой обусловлена повсеместным использованием полимерных материалов в практической деятельности человека. Несмотря на то, что методы и приемы, используемые для проведения данного анализа, во многом совпадают с классическими аналитическими операциями, специфика полимерной системы требует особых подходов как к подготовке исходных материалов, так и для интерпретации полученных результатов анализа.

Выполнение представленных в пособии лабораторных работ позволяет студентам:

- овладеть основными методами синтеза и аналитических исследований полимеров;
- повысить уровень практической подготовки для дальнейшей профессиональной деятельности как в образовательном процессе, так и при организации проектных и исследовательских работ обучающихся.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ, ПОДГОТОВКЕ И ПРЕДСТАВЛЕНИЮ ИХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Задание к лабораторной работе (тему лабораторной работы) студент получает заблаговременно, обычно в рамках занятия, предшествующего данной работе.

Получив задание, студент должен предварительно ознакомиться с теоретическим содержанием работы, изложенным перед описанием хода ее проведения. При необходимости он использует дополнительную научную и методическую литературу, а также обращается за требующимися консультациями по возникшим вопросам к преподавателю. До начала занятия студент должен внести в лабораторный журнал данные о требующемся материальном обеспечении работы (химические реактивы, оборудование), отметить имеющиеся особенности выполнения работы (например, специальные правила охраны труда при выполнении работы, специфичные условия выполнения эксперимента), а также описать ход выполнения работы. По возможности он может внести в лабораторный журнал уравнения химических реакций, описывающих процессы, очевидно протекающие в данной работе в соответствии с описанием.

Перед началом работы проводится собеседование студента с преподавателем, в ходе которого студент должен продемонстрировать свое понимание выполняемых операций, их последовательности и требующихся условий, а также специфических особенностей работы. Студент имеет право приступить к работе только после получения допуска от преподавателя, который отражается записью в лабораторном журнале. Студент приступает к работе только после тщательного изучения своего рабочего места, убедившись в полном наличии всего материального обеспечения, необходимого для проведения работы. В случае отсутствия каких-либо компонентов, необходимости их замены при отсутствии или выявленных неисправностях студент должен обратиться за помощью к преподавателю с целью достижения полноты материального обеспечения и соблюдения всех правил охраны труда, предусмотренных выполняемым экспериментом.

В ходе выполнения работы студент вносит в лабораторный журнал необходимые записи о наблюдаемых процессах и явлениях, устанавливаемые в ходе эксперимента числовые значения. В случае обнаружения при выполнении работы каких-либо несоответствий явлениям указанным в описании работы, студент обращается за помощью к преподавателю, предварительно попытавшись самостоятельно предположить причины этих несоответствий (но не пытаясь их самостоятельно устранить). После выполнения работы студенту необходимо привести рабочее место в порядок, сдать его преподавателю или лаборанту.

По завершении работы студент:

– оформляет результаты в соответствии с требованиями, перечисленными в конце каждой работы;

– отвечает в письменном виде на контрольные вопросы;

– выполняет решение задач, которыми сопровождается каждая работа.

Лабораторная работа завершается отчетом о проделанной работе в виде собеседования по контрольным вопросам с предоставлением оформленных результатов и решений задач.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО СИНТЕЗУ ПОЛИМЕРОВ И АНАЛИТИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ СОСТАВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лабораторная работа 1

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭФИРА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы – ознакомиться с процессами химической деструкции полимеров и лабораторными химическими методами определения молекулярной массы полимера на основе деструктивных процессов.

Задачи работы:

1. Конкретизировать понятие о структуре полимерной молекулы.
2. Расширить представление о молекулярной массе полимера как характеристической усредненной величине.
3. Рассмотреть сущность основных способов экспериментального определения средней молекулярной массы полимера.
4. Ознакомиться с химическим способом определения средней молекулярной массы полимеров на основе значений кислотного, гидроксильного и аминного чисел.
5. Закрепить навыки титриметрического анализа.

Вопросы для самоподготовки

1. Структура полимерных макромолекул. Мономеры, олигомеры и полимеры.
2. Важнейшие свойства полимерных веществ, обусловленные большими размерами, цепным строением и гибкостью макромолекул.
3. Понятие о степени полимеризации и молекулярной массе полимера.
4. Пути деструкции полимерных молекул.
5. Гидролитический распад полимеров.

Теоретическая часть

Величина молекулярной массы полимера, являющаяся среднечисловым значением, может быть определена по числу концевых функциональных групп продуктов деструкции ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$), которое зависит от числа молекул полимера. Такой метод может быть использован для анализа линейных поликонденсационных полимеров со средней молекулярной массой в пределах 10^3 – 10^5 . Реакционная способность функциональных групп при этом не определяется молекулярной массой полимера, поэтому для количественного анализа могут быть использованы стандартные химические методы. Среднечисловое значение молекулярной массы связано с концентрацией функциональных групп и определяется формулой (1):

$$\bar{M}_n = \frac{10^3 Y}{n}, \quad (1)$$

где \bar{M}_n – средняя молекулярная масса полимера, г/моль;

n – концентрация концевых функциональных групп, моль/г;

Y – множитель, принимающий значение 1 или 2 в зависимости от наличия данной функциональной группы на одном или двух концах макромолекулы полимера [7].

Например, продуктами гидролиза полиэфиров являются соединения, имеющие гидроксильные и карбоксильные группы (рис. 1):

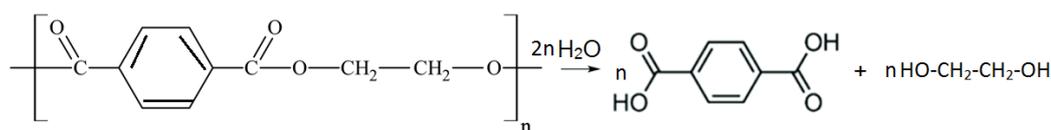


Рисунок 1 – Гидролитическая деструкция полиэфирного полимера

Благодаря этому средняя молекулярная масса полиэфирного полимера может быть определена по значению кислотного (формула (2)) и гидроксильного (формула (3)) числа:

$$\bar{M}_n = \frac{56,11 \times 10^3}{\text{к.ч.}}, \quad (2)$$

где \bar{M}_n – средняя молекулярная масса полимера, г/моль;

к.ч. – кислотное число (как функциональная характеристика, отражающая концентрацию карбоксильных групп), равное массе гидроксида калия, затраченного на нейтрализацию этих групп, мг/г;

56,11 – молярная масса гидроксида калия, мг/ммоль;

10^3 – коэффициент пересчета, ммоль/моль.

$$\bar{M}_n = \frac{56,11 \times 10^3}{\text{г.ч.}}, \quad (3)$$

где г.ч. – гидроксильное число (как функциональная характеристика, отражающая концентрацию гидроксильных групп), равное массе гидроксида калия, затраченного на нейтрализацию кислоты, присутствующей в растворе после ацилирования 1 г испытуемого образца, мг/г [14].

Обычно в составе макромолекул полиэфиров присутствуют макромолекулы, содержащие две гидроксильные или две карбоксильные концевые группы. Поэтому расчет проводится по значениям как кислотного, так и гидроксильного числа с использованием формулы (4):

$$\bar{M}_n = \frac{56,11 \times 2 \times 10^3}{\text{к.ч.} + \text{г.ч.}}, \quad (4)$$

Концевыми группами в составе амидных полимеров являются карбоксильные и аминные группы (рис. 2):

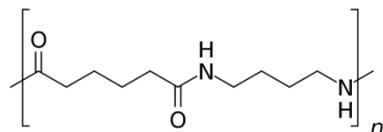


Рисунок 2 – Структура полиамида

В связи с этим средняя молекулярная масса рассчитывается на основе значений кислотного (см. формулу (2)) и аминного (формула (5)) чисел:

$$\bar{M}_n = \frac{56,11 \times 10^3}{\text{а.ч.}}, \quad (5)$$

где а.ч. – аминное число (как функциональная характеристика, отражающая концентрацию аминных групп), равное массе гидроксида калия, эквивалентной массе соляной кислоты, затраченной на взаимодействие с 1 г испытуемого образца, мг/г [7].

Итоговое значение средней молекулярной массы рассчитывается по формуле (6):

$$\bar{M}_n = \frac{56,11 \times 2 \times 10^3}{\text{к.ч.} + \text{а.ч.}} \quad (6)$$

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ, ПЭТФ, ПЭТ, ПЭТГ, лавсан, майлар) представляет собой термопластичный полимер, один из самых распространенных представителей полиэфиров. В качестве продуктов его гидролитической деструкции выступают исходные соединения синтеза полимера – терефталевая кислота и этиленгликоль (см. рис. 1). Данное свойство может быть использовано в промышленности для регенерации исходных соединений из отходов производства и потребления.

П. Мак-Магон показал, что скорость реакции гидролиза полиэтилентерефталата (ПЭТФ) определяется концентрацией субстрата, катализатора и воды (формула (7)):

$$v = k[E][H^+][H_2O], \quad (7)$$

где v – скорость химической реакции;

k – константа скорости химической реакции;

$[E]$, $[H^+]$ и $[H_2O]$ – концентрации полиэфира, кислоты и воды соответственно.

Исходя из кинетического уравнения (формула (7)) можно предположить, что реакция гидролиза полиэфира начинается со стадии протонирования с последующим замещением протонированной алкокси-группы молекулой воды (рис. 3):

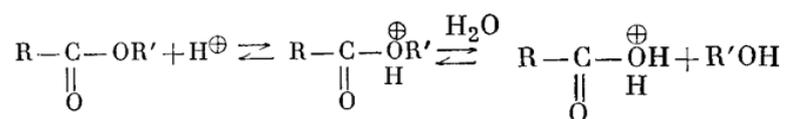


Рисунок 3 – Механизм гидролиза сложных эфиров в кислой среде

При этом стадия замещения лимитирует скорость процесса [7].

Дальнейшее определение кислотного и гидроксильного числа в продуктах гидролиза позволяет провести расчет средней молекулярной массы полимера.

Обеспечивающие средства: 1) круглодонные колбы, $V = 100 \text{ см}^3$; 2) обратные холодильники; 3) химический стакан, $V = 250 \text{ см}^3$; 4) бюретка; 5) мерный цилиндр, $V = 10 \text{ см}^3$ и 50 см^3 ; 6) колба Бунзена; 7) воронка Бюхнера; 8) насос Комовского; 9) термометр; 10) конические колбы, $V = 100 \text{ см}^3$; 11) вакуум-эксикатор; 12) водяная баня; 13) электроплитка; 14) фильтровальная бумага; 15) образец ПЭТФ; 16) этиловый спирт; 17) серная кислота, 30 %-й раствор; 18) гидроксид калия, спиртовой раствор 0,1 Н; 19) фенолфталеин, спиртовой раствор.

Задание: провести гидролитическую деструкцию полиэфира и установить среднюю молекулярную массу образца ПЭТФ на основе определения значений кислотного и гидроксильного чисел.

Содержание работы

Измельчить образец ПЭТФ массой примерно 20 г.

1. Проведение гидролитической деструкции ПЭТФ

В две круглодонные колбы поместить навески полимера массой 10 г. В каждую колбу прибавить по 50 см^3 этилового спирта и перемешивать при комнатной температуре до набухания полимера. После набухания полиэфира в одну из колб добавить 6 см^3 раствора серной кислоты. Колбы соединить с обратными холодильниками и

нагревать на водяной бане при температуре 40 °С. Через час отобрать в две конические колбы по 3 см³ реакционных смесей и разбавить отобранные пробы дистиллированной водой объемом 50 см³. Отфильтровать выделившийся осадок полимера и высушить в вакуум-эксикаторе. Повторить отбор проб после нагревания и выделение полимера еще два раза с интервалом отбора в 1 час. После высушивания отобранных образцов полимера определить в них, а также в образце исходного полимера значения кислотного числа.

2. Определение кислотного числа полиэтилентерефталата

Внести в коническую колбу навеску полимера массой 0,3–1 г. Прибавить 50 см³ этанола, после полного набухания полимера прибавить 5–7 капель спиртового раствора фенолфталеина и титровать раствором гидроксида натрия до слабо-розовой окраски. Операцию проводить трехкратно и по полученному среднему значению объема щелочи, затраченного на титрование, выполнить расчет кислотного числа полимера (формула (8)) [5]:

$$\text{к. ч.} = \frac{C(\text{NaOH}) \times 56,11 \times V(\text{NaOH})}{m}, \quad (8)$$

где к.ч. – кислотное число полимера, мг/г;

$C(\text{NaOH})$ – концентрация раствора щелочи, используемой для титрования, ммоль/мл;

56,11 – молярная масса KOH, мг/ммоль;

$V(\text{NaOH})$ – объем щелочи, затраченный на титрование, см³;

m – масса навески полимера, взятой для анализа, г.

По полученным значениям кислотного числа рассчитать значения средней молекулярной массы исследуемого полимера.

Оформление результатов

Приведите результаты экспериментально полученных значений кислотного числа и средней молекулярной массы в исследуемых образцах полимера, оформив результаты в виде таблицы 1.

Таблица 1 – Изменение кислотного числа и средней молекулярной массы полиэтилентерефталата в процессе химической деструкции

Условия гидролиза	Без катализатора				H ⁺ -катализатор			
	0	1	2	3	0	1	2	3
Время гидролиза, ч								
Масса навески полимера, г								
$V(\text{NaOH})$, см ³								
к.ч. полимера, мг/г								
\bar{M}_n полимера, г/моль								

На основании полученных данных построить график изменения молекулярной массы в процессе деструкции в отсутствие и в присутствии катализатора.

Напишите уравнение реакции и механизм каталитической гидролитической деструкции полиэтилентерефталата в кислой среде.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается отличие понятия *молекулярной массы* для полимеров от данного понятия для низкомолекулярных веществ?
2. Опишите понятие *полидисперсности полимера* и поясните, как это свойство связано со значениями молекулярных масс.
3. Опишите сущность основных способов экспериментального определения молекулярной массы полимеров, сравните их достоинства и недостатки.
4. Что такое *деструкция полимера*? Охарактеризуйте основные виды деструкции.
5. Сравните химический состав полимера до и после гидролиза и дайте определение терминам *мономер*, *олигомер* и *полимер*.

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте среднюю молекулярную массу полиэтилена, состоящего из 10 макромолекул со степенью полимеризации 10 000 и 100 макромолекул со степенью полимеризации 1 000.
2. Какова средняя молекулярная масса полипропилена, если доля его макромолекул со степенью полимеризации 2 000 и 5 000 составляет соответственно 16,6 % и 33,4 %, а остальную часть составляют макромолекулы со степенью полимеризации 6 000.
3. Рассчитайте среднюю степень полимеризации природного каучука, если средняя молекулярная масса его составляет 200 тыс. г/моль.
4. Фенол массой 28,2 г нагрели с избытком формальдегида в присутствии кислоты. При этом образовалось 5,116 г воды. Определите среднюю молярную массу полученного высокомолекулярного продукта реакции, считая, что поликонденсация протекает только линейно и фенол полностью вступает в реакцию.
5. К навеске полимера адипиновой кислоты и этиленгликоля массой 30 г добавили этанол. После получения однородной системы объем раствора довели до 100 см³. От полученного раствора отобрали аликвоту объемом 10 см³, прибавили фенолфталеин и титровали раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,1 Н. Определить среднюю молекулярную массу полимера, если на титрование до слабо-розовой окраски затрачено 1,8 см³ раствора щелочи.

Терминологический словарь

Аминное число полимера (а.ч.) – численная характеристика полимера, отражающая концентрацию аминных групп в его молекуле. Это масса хлороводорода (мг), затраченного на взаимодействие с аминными группами, содержащимися в образце полимера массой 1 г. Единица измерения аминного числа – мг/г. Оно определяется прямым титрованием стандартизированным раствором гидроксида калия или гидроксида натрия аликвоты раствора полимера после его реакции с соляной кислотой. Значение аминного числа используется для расчетов средней молекулярной массы полимеров полиамидной природы.

Гидроксильное число полимера (г.ч.) – численная характеристика полимера, отражающая количество активных реакционноспособных групп в его молекуле. Это масса гидроксида калия (мг), затраченная на взаимодействие с избытком уксусной кислоты, оставшимся в растворе после ацилирования образца данного полимера массой 1 г. Единица измерения гидроксильного числа – мг/г. Оно определяется прямым титрованием аликвоты раствора полимера после его ацилирования стандартизи-

рованным раствором гидроксида калия или гидроксида натрия (с последующим пересчетом на массу гидроксида калия). Значение гидроксильного числа используется для расчетов средней молекулярной массы полимеров полиэфирной природы.

Деструкция полимера – процесс распада молекулы полимера под влиянием внешних факторов среды, сопровождающийся разрывом химических связей в макромолекулах, уменьшением молекулярной массы полимера, изменением его строения и, как следствие, снижением характеристик, обуславливающих возможности его практического применения. В зависимости от факторов среды, вызывающих деструкцию, ее делят на термическую, фотохимическую, радиационную, механическую, биологическую и др.

Кислотное число полимера (к.ч.) – масса гидроксида калия (мг), необходимая для нейтрализации свободных карбоксильных групп при реакции с образцом данного полимера массой 1 г. Единица измерения кислотного числа – мг/г. Оно определяется прямым титрованием аликвоты раствора полимера стандартизированным раствором гидроксида калия или гидроксида натрия (с последующим пересчетом на массу гидроксида калия). Значение кислотного числа используется для расчетов средней молекулярной массы полимеров (полиэфиров, полиамидов).

Коэффициент полидисперсности (Kd) – безразмерная величина, характеризующая полидисперсность полимерного вещества и равная отношению значений средневесовой и среднечисловой молекулярных масс. Значение коэффициента полидисперсности всегда больше или равно 1.

Макромолекула – совокупность атомов или атомных групп, различных или одинаковых по составу и строению, соединенных химическими связями в линейную или разветвленную структуру достаточно высокой молярной массы порядка 10^4 – 10^6 г/моль.

Молекулярная масса полимера (относительная молекулярная масса полимера; молекулярный вес полимера), M – среднестатистическое значение величины относительных молекулярных масс макромолекул полимера различной длины. В наиболее простом случае она характеризуется как произведение степени полимеризации и молекулярной массы мономерного звена полимера. В отличие от мономерных соединений, молекулярная масса полимера не имеет конкретного значения, характеризуется диапазоном значений, зависящим от степени полимеризации и полидисперсности полимера. В широком смысле и в зависимости от способа определения различают виды молекулярных масс полимера:

– *среднечисловая молекулярная масса (M_n)* – отношение общей массы образца полимера к общему числу макромолекул. Ее значение определяется методами криоскопии, осмометрии, криоскопии, эбулиоскопии, анализа концевых групп;

– *среднемассовая молекулярная масса (M_w)* – сумма масс фракций полимеров в смеси, являющаяся результатом измерений, при которых вклад каждой группы молекул, имеющих определенную молекулярную массу, пропорционален массе молекул этой группы. Ее значение определяется методами светорассеяния и седиментационного равновесия;

– *средневязкостная молекулярная масса (M_η)* – величина, полученная для данного полимера методом вискозиметрии и рассчитанная на основе данных, полученных при определении вязкости растворов данного полимера.

Для монодисперсного полимера значения всех трех видов молекулярных масс равны, в то время как для полидисперсных систем наибольшее значение приобретает величина среднемассовой молекулярной массы, а наименьшее – среднечисловой.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) в молекуле полимера – соотношение количеств макромолекул различной молекулярной массы в данном образце полимера, описывающее состав полимера по молекулярным массам. Данное понятие используется для синтетических полимеров и обычно не применимо для биополимеров, характеризующихся примерно одинаковым составом макромолекул. Для трехмерных сшитых полимеров это понятие полностью теряет физический смысл.

Мономер – исходное низкомолекулярное соединение, используемое для получения полимеров.

Олигомеры – структуры, занимающие промежуточное положение между мономерами и полимерами, характеризующиеся обычно значениями молекулярной массы менее 5 000. При изменении структуры олигомера на одно или несколько мономерных звеньев его свойства будут изменяться.

Полидисперсность полимеров – соотношение количеств макромолекул различной молекулярной массы в образце полимера, обусловленное присутствием в его общей структуре различного числа звеньев, характеризующихся различной длиной и молекулярной массой. Для описания полидисперсности используют кривые распределения в координатах «плотность распределения макромолекул – молекулярная масса».

Полимер – высокомолекулярное соединение (ВМС), обладающее высокой молекулярной массой (обычно более 5 000), макромолекулы которого построены из большого числа повторяющихся мономерных звеньев, связанных между собой в единую структуру ковалентными связями. Полимеры представляют собой смеси полимергомологов с различной степенью полимеризации. При добавлении к молекуле полимера одного или нескольких мономерных звеньев, составляющих его структуру, комплекс свойств данного полимера останется практически неизменным.

Полимерная цепь – последовательность связывания мономерных звеньев в структуре полимера.

Степень полимеризации (n) – численное значение, характеризующее количество мономерных звеньев, составляющих полимерную структуру.

Число омыления полимера (о.ч.) – масса гидроксида калия (мг), необходимая для связывания свободных карбоксильных групп и щелочного гидролиза (омыления) сложноэфирных групп, при реакции с образцом данного полимера массой 1 г. Единица измерения числа омыления – мг/г. Оно определяется прямым титрованием стандартизированным раствором соляной кислоты аликвоты раствора полимера, полученного после проведения его щелочного гидролиза. Значение числа омыления используется для расчетов средней молекулярной массы полиэфиров.

Элементарное (мономерное) звено полимера (структурная единица полимера) – наименьшая многократно повторяющаяся группировка атомов в полимерной цепи, формирующая структуру полимера.

Эфирное число (э.ч.) – масса гидроксида калия (мг), необходимая для омыления сложноэфирных групп, содержащихся в образце данного полимера массой 1 г. Единица измерения эфирного числа – мг/г. Оно определяется как разность между числом омыления полимера и кислотным числом. Значение эфирного числа используется для расчетов средней молекулярной массы полиэфиров.

Лабораторная работа 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Цель работы – ознакомиться с понятием *температуры плавления* как особой характеристикой полимерных соединений.

Задачи работы:

1. Конкретизировать понятие о зависимости физических свойств полимерной молекулы от ее строения.
2. Рассмотреть возможности фазовых переходов полимерных соединений.
3. Закрепить навыки экспериментального определения физических характеристик полимерных соединений.

Вопросы для самоподготовки

1. Температура плавления как характеристическая функция вещества.
2. Кристаллическое и аморфное состояние вещества.
3. Влияние строения полимерной молекулы на температуры плавления, размягчения и стеклования полимера.
4. Способы определения температуры плавления вещества.

Теоретическая часть

Полимерные соединения могут существовать в кристаллической и жидкой (расплавы и полимерные стекла) фазах. Процесс перехода из расплава в кристаллическое состояние называется кристаллизацией, а обратный переход – плавлением. Процесс перехода из расплава в полимерные стекла, при котором новая фаза не образуется, называется стеклованием [7].

Аморфные полимеры, характеризующиеся линейным строением, способны существовать в трех состояниях:

- 1) стеклообразном – характеризуется отсутствием колебательных движений звеньев и перемещения полимерной цепи как единого целого. Полимер жесткий, твердый иногда прозрачный (полистирол, полиметилметакрилат);
- 2) высокоэластическом – характеризуется способностью под влиянием даже небольших нагрузок обратимо деформироваться в высокой степени. Полимер гибкий, упругий, деформируемый (каучуки);
- 3) вязкотекучем – характеризуется плотностью упаковки макромолекул, аналогичной плотности жидкостей. Под влиянием механических сил в таком состоянии происходит необратимое перемещение макромолекул относительно друг друга – течение.

Каждый фазовый переход характеризуется соответствующими значениями температур, называемыми:

- 1) температура стеклования – температура, при которой полимер переходит при охлаждении из высокоэластического или вязкотекучего состояния в стеклообразное;
- 2) температура плавления – температура, при которой плавятся кристаллические области аморфно-кристаллического полимера;
- 3) температура текучести – температура начала вязкого течения.

Ниже значений температуры стеклования перемещение макромолекул относительно друг друга прекращается, теряется подвижность звеньев макромолекул. Выше температуры плавления полимер начинает вести себя как очень вязкая жидкость [14].

Специфика плавления полимеров связана с их полидисперсностью: полимерные соединения по своей природе представляют собой не индивидуальные вещества, а набор полимергомологов со средней молекулярной массой, каждый из которых обладает своей температурой плавления. В результате фазовый переход наблюдается не в конкретной температурной точке, как это происходит для индивидуального чистого вещества, а в достаточно широком интервале, который может изменяться от 1,5 до десятков градусов. За величину температуры плавления в данном случае принимают середину полученного при измерениях интервала.

Полимерные соединения характеризуются ярко выраженной способностью к релаксации – отставанию реакции полимера на внешнее воздействие во времени. В связи с этим полученные в эксперименте значения температуры плавления могут отличаться в зависимости от применяемого метода измерения и от условий проведения измерений. Например, отличающиеся результаты температуры плавления могут быть получены при изменении скорости нагрева вещества.

В результате для полимерных соединений установленная в конкретном случае температура плавления не является строгой характеристикой, как для низкомолекулярных кристаллических тел. Несмотря на это, данная характеристика играет важную роль при определении температур эксплуатации полимерного материала. При увеличении температуры плавления возрастает термостойкость полимера, то есть увеличивается температурный диапазон эксплуатации.

Для полимеров кристаллической структуры температура плавления полимера совпадает с температурой размягчения – значением температуры, при которой резко возрастает деформация образца. Данная величина характеризует теплостойкость кристаллических полимеров и возможность их технологической переработки.

Часто для органических полимеров завершением плавления является их термическая деструкция. Если данный процесс начинается еще до перехода в вязкотекучее состояние, то температура плавления и температура размягчения совпадают с температурой начала интенсивной термической деструкции [15].

К основным факторам, определяющим температуру плавления полимера, относятся химическая структура и значение средней молекулярной массы полимера.

На значения температур плавления и стеклования влияет гибкость полимерной цепи: при увеличении гибкости данные значения снижаются. Наличие объемных заместителей приводит к снижению гибкости и разрыхлению кристаллической структуры, в результате чего происходит снижение температур плавления и стеклования.

Изменение температур стеклования и плавления зависит от наличия, количества и расположения полярных групп. Увеличение числа полярных групп приводит к росту межмолекулярных взаимодействий, следствием чего является возрастание температур плавления и стеклования. При этом, если полярные группы располагаются близко друг к другу (часто или конформационно приближено), может возрасти вероятность внутримолекулярных взаимодействий, снижающая межмолекулярный вклад. В результате значения температур плавления и стеклования могут падать.

Разветвленность полимерных цепей приводит к стерическим затруднениям, вызывающим рост температуры стеклования и снижение температуры плавления.

К различиям в значениях температур плавления приводят конфигурационные изменения полимерных цепей: как правило, для транс-изомеров значения температур плавления выше, чем для цис-изомеров.

Таким образом, изменение химической структуры полимера приводит к параллельному изменению температур стеклования и плавления, что определяется эмпирическим правилом «двух третей», описываемом формулой (9):

$$\frac{T_{ст.}}{T_{пл.}} \sim \frac{2}{3}, \quad (9)$$

где $T_{ст.}$ – температура стеклования полимера;

$T_{пл.}$ – температура плавления полимера [7].

Влияние молекулярной массы полимера на величину температуры плавления определяется изменением способности к кристаллизации и дефектности кристаллических структур. Так, сужение молекулярно-массового распределения способствует образованию более совершенных кристаллов, увеличению их размеров, что приводит к росту значений температуры плавления. В целом с ростом средней молекулярной массы полимера происходит возрастание температур плавления и стеклования.

Для сшитых полимеров узлы сетки препятствуют относительному перемещению центров тяжести полимерных цепей, что приводит к отсутствию вязкотекучего состояния, и полимер находится в высокоэластической фазе вплоть до температуры разложения. При усложнении пространственной сетки (увеличение числа поперечных связей в трехмерном полимере) происходит снижение высокоэластической деформации вплоть до ее полного отсутствия.

При введении в систему полимера пластификаторов происходит ослабление межмолекулярного взаимодействия между цепями, что облегчает их перемещение и приводит к снижению температуры стеклования и увеличению пластичности полимера. При этом с увеличением количества пластификатора для полимера с гибкими цепями наблюдается переход из стеклообразного состояния сразу в вязкотекучее (полное вырождение высокоэластического состояния). Для полимеров с жесткими цепями (слабо выраженной высокоэластичности) введение пластификаторов вначале приводит к расширению высокоэластического состояния. По мере увеличения количества пластификатора разность между температурой текучести и стеклования начинает убывать, и наблюдается переход к вязкотекучим смесям, застывающим без высокоэластического состояния в виде стекла.

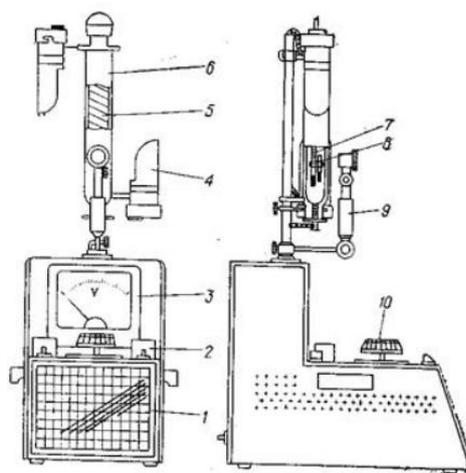
Для кристаллических полимеров при нагревании выше температуры кристаллизации может наблюдаться переход как в высокоэластическое, так и в вязкотекучее состояние. Так, для полимеров, характеризующихся гибкостью цепей, наблюдается переход в высокоэластическое состояние. Для полимеров же с жесткоцепным строением наблюдается переход в вязкотекучее состояние, минуя высокоэластическое [19].

В зависимости от фазового состояния, преобладающего для полимера в условиях переработки и эксплуатации, полимерные материалы условно классифицируют на две группы:

– пластмассы – характеризуются вязкотекучим или высокоэластическим состоянием на стадии переработки и стеклообразным или кристаллическим состоянием на стадии эксплуатации (температура стеклования или плавления существенно выше комнатной);

– эластомеры – характеризуются вязкотекучим состоянием на стадии переработки и высокоэластическим состоянием на стадии эксплуатации, связанным с образованием трехмерной сетки (температура стеклования существенно ниже комнатной).

Одним из самых простых методов определения температуры плавления полимера является капиллярный метод, при реализации которого образец полимера помещается в запаянный капилляр, совмещенный с термометром и нагревательным прибором [30]. Для этого могут быть использованы специальные приборы, в том числе позволяющие регулировать нагрев системы. Одна из моделей приборов представлена на рис. 4.



- 1) номограмма; 2) стакан для капиллярных трубок; 3) вольтметр;
4) осветитель с рефлектором; 5) константановая спираль; 6) блок-нагреватель;
7) термометр; 8) капилляр с испытуемым веществом; 9) оптическое устройство;
10) регулятор напряжения

Рисунок 4 – Пример прибора для определения температуры плавления [12]

При отсутствии прибора для определения температуры плавления, в том числе в школьной химической лаборатории, для этих целей может быть использована стандартная химическая посуда, электроплитка и самостоятельно изготовленный стеклянный капилляр. Также можно упрощенно проводить определение, поместив вещество на нагреваемый с помощью электроплитки носик термометра с соответствующим диапазоном измеряемых температур.

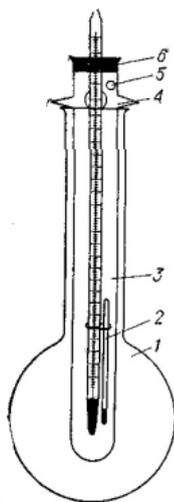
Обеспечивающие средства: 1) круглодонная колба, $V = 100 \text{ см}^3$; 2) стеклянная пробирка; 3) стеклянный капилляр диаметром около 1 мм, запаянный с одного конца; 4) термометр, снабженный резиновой пробкой; 5) электроплитка; 6) образцы полимеров.

Задание: провести определение температуры плавления выданных образцов полимеров и сравнить полученные значения с литературными данными.

Содержание работы

Измельчить образец исследуемого полимера до порошкообразного состояния. Небольшое количество измельченного полимера набить в виде столбика высотой 2–4 мм в капилляр.

Капилляр с помощью резинового кольца прикрепить к резервуару термометра и смонтировать систему при помощи пробки с пробиркой. Пробирку укрепить в колбе, заполненной на $\frac{2}{3}$ безводным глицерином (рис. 5).



- 1) круглодонная колба; 2) капилляр с испытуемым веществом; 3) пробирка;
4) отrostки для удержания пробирки; 5) отверстие; 6) пробка со вставленным термометром

Рисунок 5 – Пример прибора для определения температуры плавления в школьной лаборатории [16]

При отсутствии у пробирки отrostков для крепления в колбе для этих целей может быть использован обычный лабораторный штатив. Круглодонная колба может быть заменена глицериновой баней, но в данном случае необходим особый контроль для предотвращения выбросов глицерина, что может привести к пожароопасной ситуации. Использование для нагрева песчаной бани менее рационально с позиции обеспечения нормального температурного режима и скорости нагрева.

Для определения температуры плавления полимеров, подвергающихся химическим изменениям при нагревании на воздухе (например, окисление) или характеризующихся очень высокими значениями температуры плавления (полиамиды, полимочевины), необходимо после заполнения капилляра запаять открытую часть.

Круглодонную колбу поместить на электрическую плитку и нагревать со скоростью примерно 1°C в минуту. Определить температуру, при которой полимер начинает оплавляться (температура размягчения) и конечную температуру, при которой содержимое капилляра приобретает прозрачность.

Оформление результатов

Приведите результаты экспериментально полученных определений температур плавления исследуемых полимеров в сравнении с теоретическими данными, оформив результаты в виде таблицы 2.

Таблица 2 – Температуры плавления полимеров

№	Название полимера	$T_{пл.}$, полученная в эксперименте	$T_{пл.}$ по литературным данным

Для полимеров, плавление которых заканчивается разложением, внести эту информацию в таблицу.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте кристаллическое и аморфное фазовые состояния полимеров.
2. Опишите факторы, влияющие на температуру плавления полимеров.
3. Какое строение полимеров определяет наличие у них способности к плавлению? Какое строение полимеров определяет невозможность плавления?
4. Опишите способы определения температуры плавления полимеров.
5. Объясните существующую корреляцию между показателями температуры плавления и температуры стеклования полимера.

Задачи для самостоятельного решения

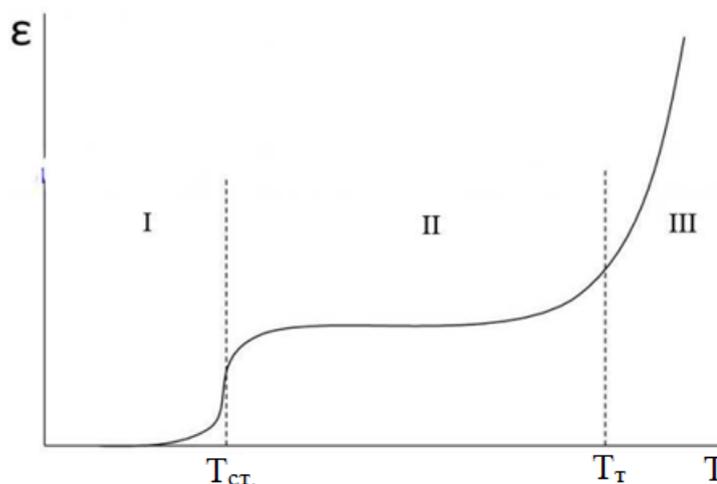
1. В промышленности полиэтилен можно получить на основе двух производственных технологий:

– при давлении 0,15–0,3 МПа, температуре 70–80 °С и использовании в качестве инициатора следовых количеств кислорода;

– при давлении 150–300 МПа, температуре 190–250 °С и в присутствии катализатора – комплекса триэтилалюминия и хлорида титана (IV).

Предположите, для полимера, полученного по какой из технологий, будет характерна большая температура плавления и большая температура стеклования. Ответ поясните.

2. На рис. 6 приведена термомеханическая кривая аморфного полимера, описывающая температурную зависимость его деформации от изменения температуры. Опишите фазовые состояния полимера в зонах I, II, III.



ϵ – деформация; $T_{ст.}$ – температура стеклования; T_t – температура текучести

Рисунок 6 – Термомеханическая кривая аморфного полимера [7]

3. На рис. 7 представлены термомеханические кривые, демонстрирующие изменение деформации полимера под воздействием температуры при введении разных количеств пластификатора.

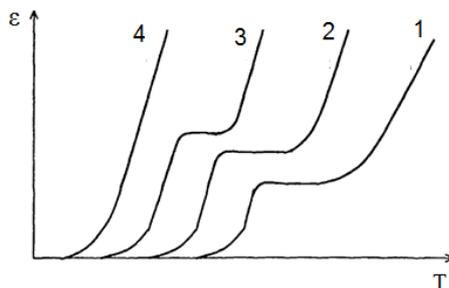


Рисунок 7 – Влияние пластификатора на форму термомеханической кривой гибкоцепного полимера [8]

Предположите: увеличение или уменьшение количеств пластификатора происходит при переходе от кривой 1 к кривой 4. Объясните ответ на основе изменения вида кривых.

4. На рис. 8 приведены термомеханические кривые, демонстрирующие изменение деформации под воздействием температуры, для полиэтилена и полиамидного полимера.

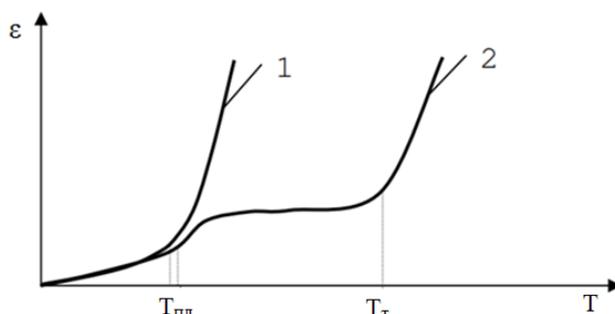


Рисунок 8 – Вид термомеханических кривых полиэтилена и полиамида [18]

Предположите, для какого из представленных полимеров характерен вид кривой 1, а для какого – вид кривой 2. Ответ поясните.

5. На рис. 9 представлены термомеханические кривые, демонстрирующие изменение деформации полимера под воздействием температуры при изменении молекулярной массы полимера.

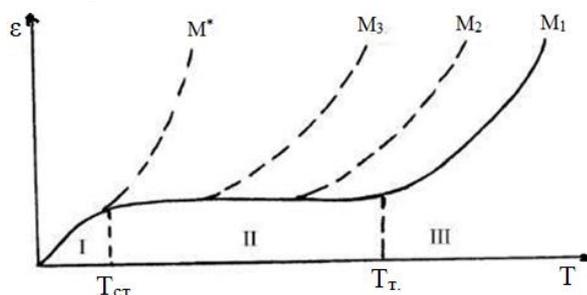


Рисунок 9 – Изменение вида термомеханических кривых полимера при изменении его средней молекулярной массы (M) [8]

Предположите, уменьшению или увеличению средней молекулярной массы полимера соответствует переход от M_1 к M^* . Ответ поясните.ε

Терминологический словарь

Кристаллизация полимеров – процесс перехода полимера в кристаллическое состояние, происходящий при охлаждении расплавов полимеров или в процессе осаждения их из растворов, а также при одноосном растяжении эластомеров и сопровождающийся образованием надмолекулярных структур (ламели, фибриллы и др.). Процесс кристаллизации сопровождается увеличением плотности, прочности, твёрдости, температуры плавления полимера, снижением паро- и газопроницаемости и растворимости.

Пластмассы (пластические массы, пластики) – материалы на основе природных или синтетических полимеров, способные под влиянием внешнего воздействия принимать заданную форму, сохраняя ее после снятия этого воздействия. Они характеризуются вязкотекучим или высокоэластическим состоянием на стадии переработки и стеклообразным или кристаллическим состоянием на стадии эксплуатации.

Пластификаторы (пластифицирующие вещества) – вещества, вводимые в структуру полимерного материала для повышения его эластичности и пластичности. Введение пластификаторов сопровождается понижением температур текучести, хрупкости и стеклования.

Релаксация полимера – процесс структурной перестройки вещества при постепенном переходе из одного равновесного состояния в другое под действием внешних условий.

Состояния полимеров:

– *аморфное* – фазовое состояние полимерной молекулы, характеризующееся хаотическим расположением и существованием ближнего порядка в расположении атомов, звеньев и цепей макромолекул, сохраняющегося на малых расстояниях, не превышающих размеры молекул. Свойства аморфных полимеров характеризуются изотропностью, то есть не изменяются в зависимости от пространственного направления. Аморфная структура более устойчива при высоких температурах;

– *высокоэластическое* – структурное состояние, характеризующееся способностью под влиянием даже небольших нагрузок обратимо деформироваться в высокой степени. Оно обусловлено изогнутостью длинных цепных молекул и их способностью быстро изменять свою форму, обеспечивая гибкость, упругость и деформируемость полимера. Высокоэластическая деформация сопровождается изменением положения звеньев и участков цепей при отсутствии поступательного перемещения макромолекул в целом относительно друг друга;

– *вязкотекучее* – структурное состояние, характеризующееся плотностью упаковки макромолекул, аналогичной плотности жидкостей, обусловленное отсутствием сил сцепления, фиксирующих отдельные участки макромолекул. Под влиянием механических сил в таком состоянии происходит необратимое перемещение макромолекул относительно друг друга – течение;

– *кристаллическое* – фазовое состояние полимерной молекулы, характеризующееся упорядоченной структурой и существованием дальнего трехмерного порядка в расположении атомов, звеньев и цепей макромолекул, сохраняющегося на расстояниях, в сотни и тысячи раз превышающих размеры самих молекул. Свойства кристаллических полимеров характеризуются анизотропностью, то есть зависят от пространственного направления, в котором они измеряются. Кристаллическая структура более устойчива при низких температурах;

– *стеклообразное* – структурное состояние, характеризующееся отсутствием колебательных движений звеньев и перемещения полимерной цепи как единого целого за счет прочного связывания фрагментов макромолекул, что приводит к отсутствию значительных деформаций. Стеклообразные полимеры характеризуются жесткостью, твердостью, иногда прозрачностью;

– *фазовое* – термодинамически равновесное состояние полимерного вещества, отличающееся по своим физическим свойствам от других равновесных состояний этого же вещества. Для полимеров различают твердое (кристаллическое), жидкое (аморфное) и аморфно-кристаллическое фазовые состояния.

Стеклование – процесс перехода полимера из высокоэластического или вязко-текучего в твердое стеклообразное физическое состояние без изменения фазы.

Степень кристалличности полимеров (коэффициент кристалличности) – величина, количественно характеризующая часть полимера, формирующую состав полимерных кристаллитов. Выражается в процентах от массы или объема полимера.

Сшитые полимеры – макромолекулярные структуры из полимерных цепей, образующих единую трехмерную пространственную сетку за счет поперечных связей.

Температура;

– *плавления полимера ($T_{пл.}$)* – среднее значение температурного интервала, в котором полимер полностью теряет свою кристалличность, претерпевая переход из кристаллической в аморфную фазу;

– *размягчения полимера (T_p)* – температура, при которой в процессе нагревания резко возрастает деформируемость образца полимера. Это условная характеристика, определяющая теплостойкость полимерного тела и возможности технологической переработки полимерного материала;

– *стеклования полимера ($T_{см.}$)* – среднее значение диапазона температур, в котором происходит стеклование полимера;

– *текучести полимера (T_m)* – температура, выше которой при любых малых напряжениях наблюдается вязкое течение полимера.

Термомеханическая кривая полимера – графическое описание зависимости деформации (деформируемости) полимера от температуры. Это график в координатах деформация – температура ($\epsilon - T$), характеризующийся изменением скоростей нарастания деформации в температурных областях, где происходят те или иные физические или химические превращения полимера. Его получают при оценке деформационного поведения образца полимера при изменении температуры и неизменных прочих условиях системы, в которой находится полимер. По термомеханической кривой устанавливают характерные для данного полимера температуры стеклования, перехода в высокоэластическое состояние, размягчения, плавления.

Фазовые переходы полимера – переходы полимерного вещества из одной фазы в другую, происходящие под влиянием внешних факторов, сопровождающиеся изменением взаимного расположения молекул и термодинамических свойств вещества.

Эластомеры – полимеры, способные к большим обратимым высокоэластическим деформациям в широком диапазоне температур. Они характеризуются вязко-текучим состоянием на стадии переработки и высокоэластическим состоянием на стадии эксплуатации, связанным с образованием трехмерной сетки (температура стеклования существенно ниже комнатной).

Лабораторная работа 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Цель работы – ознакомиться с поведением полимеров при температурном воздействии на них.

Задачи работы:

1. Конкретизировать представления об изменениях структуры и свойств полимеров при температурном воздействии.
2. Расширить представление о полимеризации как обратимом процессе.
3. Расширить представления о многообразии полимеров и их классификации по отношению к температурному воздействию.
4. Закрепить навыки использования приемов качественного химического анализа.

Вопросы для самоподготовки

1. Термическая деструкция полимеров.
2. Группы полимеров по отношению к температурному воздействию.
3. Взаимосвязь термических свойств полимеров и их химического строения.
4. Возможности эксплуатации полимерных материалов в зависимости от их отношения к температурному воздействию и приемы повышения термостабильности полимера.

Теоретическая часть

Термостабильность является важнейшей характеристикой полимеров, определяющей верхнюю температурную границу их эксплуатации.

Под термостабильностью понимают способность полимеров сохранять свое строение и свойства в определенном интервале температур.

Основным процессом, определяющим термостабильность полимера, является его деструкция при температурном воздействии (пиролиз) – распад макромолекул на более мелкие, вплоть до мономеров и низкомолекулярных соединений. При этом происходит снижение молекулярной массы полимера, образование низкомолекулярных продуктов распада (в том числе, токсичных и пожароопасных), изменение физических характеристик (окраски, запаха). Распад молекулярной структуры является важнейшей причиной старения полимеров, снижающей их механическую прочность и сроки эксплуатации материалов.

Различаются два типа термической деструкции полимеров:

– цепная деполимеризация (деполимеризация) – последовательное отщепление мономерных звеньев от конца полимерной цепи или по местам химических связей с низкой энергией;

– статистическая деструкция – разрыв цепи по случайно распределенным местам вдоль макромолекулы, приводящий к образованию смеси молекул, превышающих размер мономерного звена.

Деструкция может сопровождаться сшиванием (структурированием) макромолекул, приводящим к росту молекулярной массы и вязкости расплава, что также нарушает свойства материала, снижая стабильность изделия.

Выделяются следующие механизмы термической деструкции полимеров:

- полная или частичная деполимеризация с иницированием на конце цепи;
- полная или частичная деполимеризация каждого или одного из фрагментов с иницированием в любом месте полимерной цепи (по закону случая);
- ступенчатая деполимеризация – отрыв мономера на концах полимерной цепи;
- разрыв цепи по закону случая без развития кинетической цепи.

При реализации любого механизма элементарный акт деструкции изменяет структурно-массовые характеристики, но не приводит к полному разрушению молекулы полимера [5].

Органические полимеры по их реакции на тепловое воздействие делятся на две группы:

– полимеры, претерпевающие под действием тепла деструкцию с разрывом связей основной цепи и образованием низкомолекулярных газообразных и жидких летучих продуктов;

– полимеры, проявляющие склонность к интрамолекулярному отщеплению соответствующих атомов или групп, к реакциям циклизации, конденсации, рекомбинации и т.д., приводящим к образованию нелетучих карбонизованных продуктов.

Полимеры первого типа (полиметилакрилаты, полистиролы, полиоксиалканы, политетрафторэтилен, полипропилен, полиэтилен, полиэтилентерефталат) деструктируют при температурах 300–600 °С практически нацело или образуют очень небольшое количество нелетучего остатка (кокса). Процесс, как правило, эндотермический, и при этом возможны два предельных случая:

– протекание процесса по механизму деполимеризации с образованием единственного продукта – мономера (проявляется редко);

– распад макромолекул, не сопровождающийся образованием мономера (более распространен).

Для полимеров второй группы (поливиниловый спирт и его производные, хлорсодержащие полимеры винилового и диенового рядов, полиакрилонитрил, целлюлоза, полимерные ароматические и гетероциклические соединения) характерно образование в макромолекулах участков с сопряженными кратными связями и переход от линейной структуры к пространственно-сетчатой. В большинстве случаев данные процессы сопровождаются уменьшением энтальпии (экзотермические реакции) и энтропии (структурирование и усиление межмолекулярных взаимодействий).

Для полимеров второй группы, содержащих ароматические карбо- и гетероциклические звенья (поликсилилен, полибензил, поликарбарилены, сетчатые фенолформальдегидные полимеры, полигетероарилены), разрыв связей в цепях макромолекул может сопровождаться дегидрированием, сшиванием, перегруппировками и образованием конденсированных ароматических структур. Такие полимеры склонны к карбонизации и характеризуются обычно более высоким выходом нелетучего остатка (высокими значениями коксовых чисел). Обычно это жесткоцепные, сравнительно высокотермостойкие и теплостойкие вещества. Их пиролиз при температуре

до 600–700 °С приводит к разрыву наименее прочных связей основной цепи или в гетероциклическом фрагменте. При этом выделяется основное количество летучих продуктов [7].

Взаимосвязь термических свойств и химического строения полимеров определяется рядом общих закономерностей:

- термостойкость полимеров и выход карбонизованного остатка при пиролизе возрастают с увеличением относительного содержания в основной цепи макромолекулы ароматических групп, приходящихся на звено;

- с повышением степени ароматичности гетероциклов возрастает прочность связей в гетероцикле, увеличивается термостойкость гетероциклических полимеров;

- при пиролизе разрываются прежде всего наименее прочные связи мостиковых групп, соединяющие между собой ароматические ядра или гетероциклы;

- заместители ароматических ядер и гетероциклов, участвующие в реакциях межмолекулярного сшивания или внутримолекулярной циклизации, снижают скорость выделения летучих, увеличивают выход карбонизованного остатка. Если же заместители не участвуют в указанных процессах, то может наблюдаться их отщепление и удаление в виде летучих продуктов, термостойкость полимеров при этом снижается;

- термостойкость гетероцепных ароматических и гетероциклических полимеров в значительной степени зависит от устойчивости гетероатомных связей к гидролитическим, ионным реакциям;

- уменьшение в звене макромолекулы числа подвижных атомов водорода, которые способны участвовать в реакциях передачи цепи и диспропорционирования, повышает термостойкость полимеров;

- изомерия замещения ароматических колец влияет на термостойкость и склонность к образованию углеродного остатка полимеров при пиролизе. Мета-изомеры менее термостойки, характеризуются меньшими коксовыми числами, чем пара-изомеры;

- полимеры лестничного и пространственно-сетчатого строения более термостабильны, характеризуются большими коксовыми числами, нежели их линейные аналоги [13].

Поливинилхлорид (ПВХ) – популярный полимер, на основе которого получают широкий ассортимент изделий из пластических масс с разнообразными свойствами: искусственная кожа, линолеум, упаковочные пленки для пищевых продуктов, трубы, шланги и т.д.). Широкий спектр применения полимера обусловлен его способностью пластифицироваться. В качестве пластификаторов используют диэфиры фталевой и себаценовой кислот, а также эфиры ортофосфорной кислоты.

Существенный недостаток поливинилхлорида – температура начала разложения 130–140 °С, что значительно ниже температуры текучести полимера (170 °С). В результате переработка полимера в готовое изделие возможна только при наличии стабилизаторов.

Процесс распада ПВХ сопровождается выделением хлороводорода и образованием полиеновой структуры, легко окисляющейся под влиянием УФ-лучей солнечного света (рис. 10).

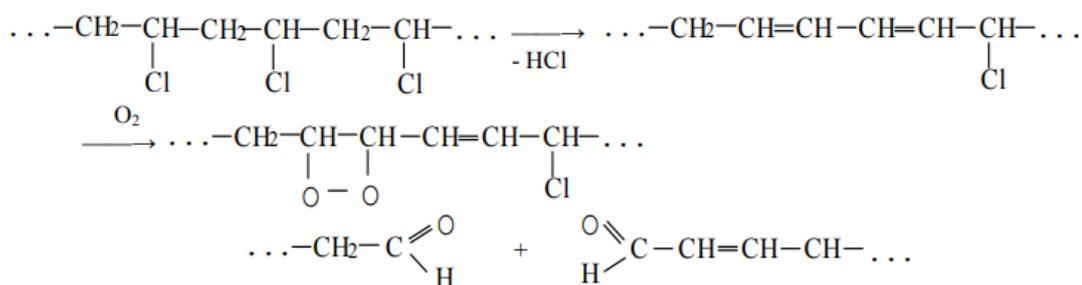


Рисунок 10 – Схема деструкции поливинилхлорида [26]

В качестве кислотоакцепторных стабилизаторов, ингибирующих деструкцию, используют мыла, оксиды свинца, цинка, титана (в том числе поглощают УФ-излучение), мочевины, фталевый ангидрид, эпоксидные смолы.

Принцип определения температуры разложения ПВХ и материалов из него основан на изменении цвета индикатора конго красного под действием выделяющегося при разложении хлороводорода. Термостабильность полимерного материала определяется по времени начала разложения при конкретной температуре нагрева [26].

Обеспечивающие средства: 1) термометр; 2) стеклянные пробирки диаметром 12–13 мм; 3) фарфоровые ступки с пестиком; 4) бумага индикаторная конго красный; 5) поливинилхлорид порошкообразный; 6) материалы из стабилизированного ПВХ.

Задание: определить температуру начала разложения ПВХ и материалов на основе стабилизированного ПВХ и установить время разложения исследуемых материалов при конкретных температурах.

Содержание работы

Образец чистого ПВХ или стабилизированного ПВХ растереть в ступке до порошкообразного состояния. Поместить порошок полимера в четыре стеклянные пробирки так, чтобы его слой составлял высоту примерно 3 см.

Пробирки закрыть корковой пробкой, на которой с помощью проволоки закрепить полоску индикаторной бумаги так, чтобы она не касалась стенок пробирки, а ее нижний край находился на высоте примерно 7 см от дна пробирки.

Полимер в первой пробирке погрузить в песчаную баню, в которую также погружен носик термометра. Оптимально повышать температуру в бане со скоростью 2 °С в минуту. Следить за изменением окраски индикаторной бумаги и отметить температуру, при которой происходит изменение окраски бумаги в синий цвет. Данная температура принимается за температуру начала разложения исследуемого полимерного материала.

Полимеры во второй, третьей и четвертой пробирках поместить в песчаные бани, нагретые до температур 165; 170 и 175 °С соответственно. Определить время от начала нагревания до появления синего окрашивания индикаторной бумаги.

Оформление результатов

Занести в таблицу 3 результаты измерений, полученных при проведении эксперимента.

Таблица 3 – Результаты определения термостабильности ПВХ и материалов на его основе

№ пробирки	Стабилизатор ПВХ	Температура начала разложения, °С	Время до начала разложения		
			при 165 °С	при 170 °С	при 175 °С

Сделайте выводы об эффективности использования стабилизаторов для повышения термостабильности изделий на основе ПВХ.

Контрольные вопросы

1. Объясните, почему техническая переработка чистого ПВХ вызывает определенные сложности.

2. Какие стабилизаторы используют для получения пластика на основе ПВХ? Объясните механизм их действия.

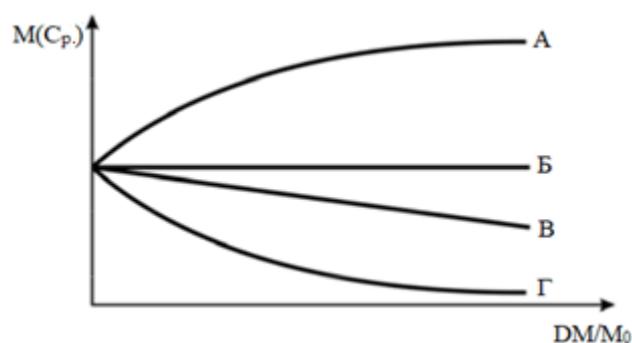
3. Какими температурными характеристиками оценивается термостабильность полимера?

4. Опишите сущность метода определения термостабильности ПВХ, используемого в данной лабораторной работе.

5. Объясните возможность использования показателя термостабильности полимера для определения диапазона его переработки.

Задачи для самостоятельного решения

1. На рис. 11 приведены кривые изменения усредненной массы монодисперсного полимера ($M(C_p)$) в процессе термической деструкции.



M_0 – масса исходного образца; DM – потеря массы

Рисунок 11 – Изменение усредненной массы полимеров при термической деструкции [4]

Какая из представленных кривых соответствует процессу термодеструкции полиметилметакрилата? Ответ поясните.

2. Расположите соединения в порядке увеличения термической стабильности: поливинилфторид, поливинилхлорид, поливинилбромид. Ответ поясните.

3. Для какого из перечисленных полимеров при термической деструкции наблюдается наибольший выход мономера: полиэтилен, полипропилен, полистирол или полибутадиен? Поясните свой выбор.

4. В процессе дегидрохлорирования поливинилхлорида возможно участие в процессе нескольких полимерных цепей, что сопровождается образованием сшивок между ними. При этом в процессе сшивки могут принимать участие как сами полимерные цепи, так и предварительно образующиеся из них полисопряженные системы. Представьте схемы образования таких сшивок по первому и второму пути.

5. Как изменяется термостабильность в ряду *поли-α-метилстирол*, *полистирол*, *полиэтилен*? С чем это связано? Напишите уравнение деполимеризации поли-α-метилстирола.

Терминологический словарь

Деполимеризация – деструктивный процесс распада полимеров под влиянием внешнего воздействия, сопровождающийся образованием олигомерных структур или мономеров, формирующих данный полимер.

Деструкция полимера:

– *статическая* – распад полимерной цепи за счет разрыва связей по случайно распределенным местам вдоль макромолекулы. Результатом статического распада является образование смеси молекул, превышающих размер мономерного звена;

– *термическая (термическая дегградация)* – процесс разрушения структуры полимерной молекулы при температурном воздействии, сопровождающийся образованием структур меньшей молекулярной массы вплоть до мономеров и конечных продуктов распада полимера. Обычно процесс распада осуществляется по цепному механизму с участием свободных радикалов, но может протекать и с участием ионов (например, для поливинилхлорида и полиформальдегида);

– *термоокислительная* – процесс разрушения полимерной молекулы при совместном воздействии на полимер повышенных температур и окислителя, обычно, кислорода. Процесс протекает автокаталитически по радикальному пути через образование гидроперекисей, в результате чего присутствие в системе кислорода резко снижает термостабильность полимера.

Термостабильность (термостойкость) полимера – способность полимеров сохранять неизменным химическое строение и свойства при повышении температуры. Количественно она может характеризоваться максимальной температурой, при которой вещество химически не изменяется или изменяется в допустимых пределах.

Цепная деполимеризация – процесс распада полимера за счет последовательного отщепления мономерных звеньев от конца полимерной цепи или по местам химических связей с низкой энергией. При протекании распада по данному пути в числе продуктов распада может образовываться большое количество исходных мономеров и низкомолекулярных продуктов деструкции.

Лабораторная работа 4

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ. РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Цель работы – ознакомиться с методами получения полимеров путем реакций полимеризации.

Задачи работы:

1. Сформировать представление о механизмах и условиях протекания реакций полимеризации.
2. Конкретизировать представления о способах получения важнейших промышленных полимеров путем полимеризации.
3. Рассмотреть особенности изменений свойств полимеров в зависимости от условий их получения.
4. Закрепить навыки выполнения операций лабораторного органического синтеза.

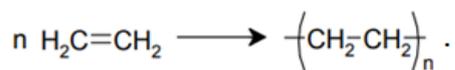
Вопросы для самоподготовки

1. Радикальный и ионный механизмы полимеризации: кинетические особенности и условия регулирования процессов.
2. Сравнение суспензионной и эмульсионной полимеризации.
3. Особенности технологии блочной полимеризации, ее преимущества и недостатки.
4. Способы выделения полимеров из растворов.

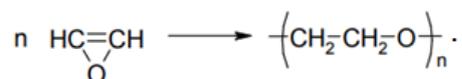
Теоретическая часть

Полимеризация – процесс образования макромолекул полимера путем последовательного присоединения молекул мономера к растущему активному центру. Это один из путей получения полимерных соединений, характеризующийся удлинением полимерной цепи, при котором качественный и количественный состав мономерного звена полимера не отличаются от соответствующих показателей исходного соединения. Реакция полимеризации не сопровождается выделением каких-либо низкомолекулярных продуктов [24].

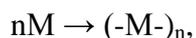
Исходными компонентами для реакций полимеризации выступают соединения, содержащие в своем составе кратные связи или легко раскрываемые циклы, за счет чего полимеризация относится к реакциям присоединения [25]. Простейшими примерами может выступать получение полиэтилена, описываемое схематичным уравнением:



В качестве примера полимеризации с участием циклических фрагментов можно привести пример синтеза полиэтиленоксида, описываемого схематичным уравнением:

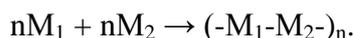


Если в процессе полимеризации при образовании молекулы принимает участие один и тот же мономер, происходит гомополимеризация, описываемая схематичным уравнением:



где M – молекула мономера и мономерное звено; n – степень полимеризации (число мономерных звеньев в макромолекуле полимера).

Если же в процессе образования полимерной молекулы принимает участие несколько мономеров, протекает сополимеризация, описываемая схематичным уравнением:



Данная схема очень условна, так как при проведении сополимеризации исходные мономеры могут быть использованы в различных мольных соотношениях, что изменяет структуру конечного продукта, а также состав получаемой полимерной смеси [19].

В зависимости от строения исходных мономеров и от условий проведения полимеризации, она может протекать по гомо- или гетеролитическому механизму. При этом процесс может протекать как по цепному, так и по ступенчатому пути.

Цепная полимеризация протекает постадийно, когда в результате каждого элементарного акта происходит образование новой активной частицы, инициирующей протекание следующего акта. Процесс образования макромолекул в ходе полимеризации протекает через три стадии:

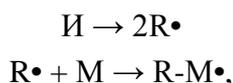
- инициирование – образование активного центра, по которому в дальнейшем протекает процесс;
- рост цепи – ее последовательное удлинение за счет взаимодействия молекул с активным центром;
- обрыв цепи – остановка роста макромолекулы за счет блокирования активного центра.

В случае гомолитической (радикальной) полимеризации продуктом каждого элементарного акта является новый радикал, к которому присоединяется нейтральная молекула.

Стадия инициирования в данном процессе заключается в образовании в системе свободных активных радикалов в условиях гомолиза химической связи: высокая температура (термическое инициирование), энергия света (фотоинициирование), α -, β - и УФ-облучение (радиационное инициирование), ультразвук (ультразвуковое инициирование), действие химических веществ – инициаторов (химическое или вещественное инициирование) [24].

Большинство способов инициации, как правило, малоэффективны и сопровождаются побочными реакциями (разветвление, деструкция и т.д.). Наилучший эффект достигается при химическом инициировании, когда свободные радикалы образуются в результате термического и фотохимического распада соединений с лабильными связями, либо в результате окислительно-восстановительных реакций.

Тогда стадию инициации в процессе цепной радикальной полимеризации можно представить схемой [29]:



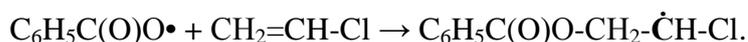
где I – молекула инициатора; R – активный радикал, образующийся в процессе распада молекулы инициатора; M – исходный мономер.

В качестве инициаторов обычно применяют соединения, легко распадающиеся с образованием радикалов, например перекись бензоила, персульфаты калия и аммония, перекись водорода, динитрил азодиизомасляной кислоты (порфор N), гидроперекись изопропилбензола и др.

Так, для получения поливинилхлорида в качестве инициатора используется перекись бензоила, легко разлагающаяся при температуре 80–95 °С с образованием свободных радикалов:

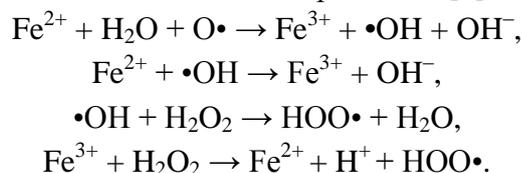


Далее происходит инициация молекулы винилхлорида, сопровождающаяся образованием нового радикала:



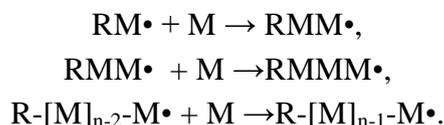
Выбор инициатора обусловлен его растворимостью в мономере или растворителе, а также температурой, обеспечивающей оптимальную скорость образования свободных радикалов.

Энергия активации реакции иницирования обычно составляет 110–165 кДж/моль. Она может быть понижена при использовании соединений – промоторов (активаторов). Например, при использовании в качестве инициаторов перекисных и гидроперекисных соединений в водной среде, а в качестве промоторов – солей металлов переменной валентности, третичных аминов, сульфитов энергия активации стадии иницирования снижается до 42 кДж/моль, что позволяет проводить процесс в мягких температурных условиях. Снижение происходит в результате протекания окислительно-восстановительных процессов [1]:



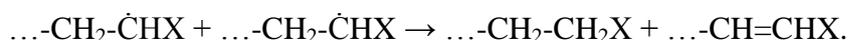
Снижение энергии активации в неводных системах (в органической фазе) происходит при использовании в качестве инициатора ацилпероксидов, а в качестве промотора аминов, выступающих в качестве восстановителей.

Стадия роста цепи характеризуется, как правило, низкими значениями энергии активации (20–40 кДж/моль), происходит очень быстро с выделением большого количества тепла (экзотермичность общая черта цепных реакций). При этом происходит развитие материальной цепи:

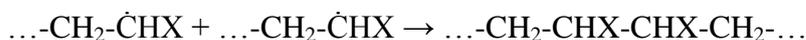


Энергия активации обрыва цепи составляет 8–17 кДж/моль, определяясь диффузией радикалов. Обрыв может происходить при любой длине макрорадикала, что приводит к получению макромолекул различной длины. Причины обрыва:

1. Диспропорционирование за счет перехода атома водорода от одной цепи к другой и дезактивации обеих цепей с образованием в одной из них двойной связи:



2. Рекомбинация двух растущих радикалов с образованием между ними σ -связи:



3. Рекомбинация или диспропорционирование при взаимодействии растущих радикалов с низкомолекулярными веществами (инициаторы, ингибиторами и др.) [7].

Гетеролитическая (ионная) полимеризация – более универсальный метод, позволяющий получать полимеры из карбонильных соединений, окисей, лактонов и лактамов. При этом существует возможность регулировать процесс, получая полимеры с заданными свойствами.

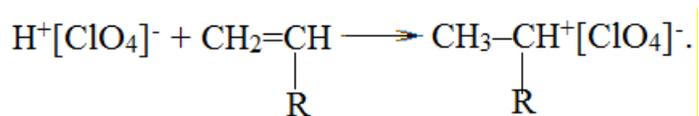
Ионная полимеризация протекает за счет гетеролитического разрыва связей и образования каталитического комплекса «ионизированный мономер : противоион инициатора». Обычно по окончании процесса инициатор восстанавливается в исходное состояние, выступая в качестве катализатора.

В зависимости от знака заряда концевых атомов углерода растущей цепи различают катионную (карбоневую) и анионную (карбанионную) полимеризацию [28].

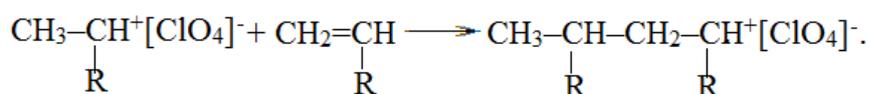
По катионному типу полимеризуются соединения с ярко выраженными электронодонорными свойствами: простые виниловые эфиры, стирол, диены, 1,1-дизамещенные этилены, альдегиды, циклоалканы, циклические простые эфиры, лактоны и лактамы.

В качестве инициаторов-катализаторов используют электроно-акцепторные соединения: сильные протонные кислоты, кислоты Льюиса. При использовании кислот Льюиса эффективно применять сокатализаторы, в качестве которых могут выступать протонные полярные растворители (спирт, вода) или алкилгалогениды.

На стадии роста цепи образуется каталитический комплекс, диссоциирующий на ионы. Образующийся катион дает начало роста цепи, на конце которой находится положительный центр, образующий ионную связь с анионом. Например, при полимеризации алкенов с использованием в качестве инициатора хлорной кислоты на стадии активации происходит протонирование молекулы алкена:



На стадии роста цепи происходит присоединение молекулы мономера за счет электронов π -связи (донора) и вакантной орбитали катиона – акцептора:

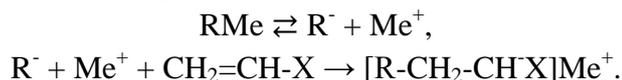


По механизму анионной полимеризации в качестве мономеров вступают в реакции соединения с ярко выраженными электроно-акцепторными свойствами:

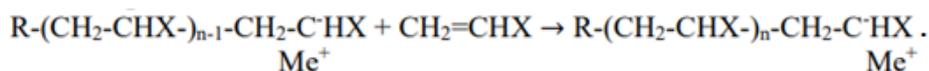
нитросоединения, карбоновые кислоты, сложные эфиры, нитрилы, альдегиды, окиси, лактоны и лактамы.

В качестве инициаторов-катализаторов используют электроно-донорные соединения: продукты взаимодействия алкоголятов вторичных спиртов и натрий-алкилов с галогенидами натрия (алфиновые катализаторы), металлалкилы в сочетании с галогенидами металлов переменной валентности. При полимеризации олефинов широко используется смесь триэтилалюминия с тетрахлоридом титана в качестве сокатализатора.

На стадии активации при анионной полимеризации образуется активный комплекс катализатора с мономером:



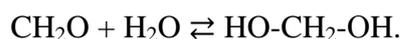
На стадии роста цепи мономер присоединяется к макромолекуле между растущей цепью и карбанионом:



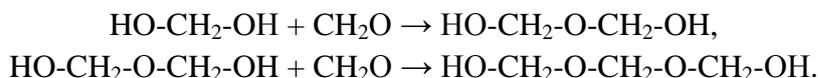
В отличие от цепной полимеризации, при ступенчатом процессе при взаимодействии мономеров образуется димер, затем тример и т.д. Образующиеся промежуточные продукты устойчивы и могут быть выделены в индивидуальном виде.

Соединение молекул происходит за счет переноса атома водорода или группы атомов от одной молекулы другой. В связи с этим по ступенчатому пути обычно полимеризуются полифункциональные соединения, одно из которых выступает в качестве донора подвижного атома водорода, а другое – в качестве его акцептора. В качестве катализаторов могут быть использованы вода и водные растворы кислот и щелочей.

Например, при полимеризации формальдегида на первой стадии происходит присоединение к формальдегиду молекулы воды:



Далее происходит присоединение молекул формальдегида, связанное с переносом водорода:



С технологических позиций различают способы полимеризации в массе, в растворе, эмульсионную и суспензионную полимеризации [24].

Полимеризацию в массе проводят в среде жидкого мономера без использования растворителей (полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат). Получают полимеры в виде порошков и пористого материала (если полимер нерастворим в мономере) или в виде монолитных блоков. Недостаток данной технологии – опасность возникновения местных перегревов, приводящих к деструкции полимера. Преимущество – возможность получать чистые материалы с хорошими диэлектрическими и оптическими свойствами.

Полимеризацию в растворе проводят гомогенно или гетерогенно (поливинилацетат, полиэтилен, полипропилен). При гомогенном варианте мономер и образующийся полимер растворяются в растворителе, образуется продукт в виде лака. По гетерогенному варианту мономер растворяется в растворителе, а полимер по мере

образования выпадает в осадок. Недостатки полимеризации в растворе: уменьшение молекулярной массы полимера, увеличение его полидисперсности, загрязнение полимера растворителем [16].

При эмульсионной (латексной) полимеризации ни мономер, ни полимер не растворяются в добавляемом растворителе (чаще всего, в воде), образуя эмульсию, в которой мономер распределяется в виде капель. Для повышения устойчивости в систему добавляют эмульгаторы – ПАВ. В ходе полимеризации эмульсия мономера превращается в дисперсию полимера (поливинилацетат, поливинилхлорид, полиакрилаты) – латекс. Достоинства данного метода: высокая скорость процесса, образование полимеров с высокой молекулярной массой, легкость теплорегуляции. Его недостатки: необходимость очистки от эмульгатора, образование большого количества загрязненных сточных вод, требующих специальной очистки [10].

Разновидностью эмульсионной полимеризации является суспензионный (гранульный) метод: капли мономера используются в качестве микрореакторов. При этом образуется более грубая эмульсия, где инициатор растворяется в мономере. Для повышения устойчивости в систему добавляют стабилизаторы. Полимер (поливинилхлорид, полистирол, полиметилметакрилат, поливинилацетат) получают в виде гранул, легко оседающих при прекращении перемешивания. Достоинство данного метода – легкость отвода тепла. Недостаток – загрязнение полимера стабилизатором [23].

Обеспечивающие средства: 1) стеклянные пробирки; 2) стеклянные палочки; 3) песчаная баня; 4) электроплитка; 5) водяная баня; 6) колба Бунзена; 7) колба двугорлая, $V = 50 \text{ см}^3$; 8) холодильник обратный; 9) воронка капельная; 10) воронка Бюхнера; 11) стеклянная палочка, снабженная резиновым наконечником; 12) ступка; 13) пестик; 14) кристаллизатор; 15) спиртовка; 16) пробирочный держатель; 17) сушильный шкаф; 18) газоотводная трубка изогнутая, $l_{\text{прямой части}} = 25\text{--}30 \text{ см}$; 19) стирол свежеперегнанный; 20) акрилонитрил; 21) метилметакрилат; 22) полиметилметакрилат (стружка органического стекла); 23) пероксид водорода, 30 %-й раствор; 24) полистирол; 25) персульфат аммония; 26) тиосульфат натрия; 27) перманганат калия, 5 %-й раствор; 28) хлорид бария, 5 %-й раствор; 29) соляная кислота концентрированная; 30) вода дистиллированная; 31) чистый силикатный песок; 32) органические растворители; 33) охлаждающая смесь (снег, вода со льдом); 34) бумага фильтровальная.

Задание: осуществить синтез полимеров методами блочной, окислительно-восстановительной и эмульсионной полимеризации, а также деполимеризацию полимеров.

Содержание работы

1. Блочная полимеризация стирола

В пробирку налить 3–4 см^3 стирола, добавить 3–4 капли пероксида водорода и поместить пробирку на песчаную баню, не погружая в песок. Часто перемешивать полученную смесь для предотвращения сильного вспенивания. Нагрев проводить до получения густой смеси.

По окончании процесса вынуть пробирку из бани и подогреть над поверхностью электроплитки для удаления остатков мономера. Остудить пробирку до образования в ней прозрачного полностью затвердевшего полимера.

Полимер извлечь из пробирки и проверить его растворимость в ряде имеющихся в наличии органических растворителей.

Снова нагреть полимер и, дотрагиваясь до расплава стеклянной палочкой, определить, является он термопластичным или термореактивным (расплавленный термопластичный полимер вытягивается в нити за стеклянной палочкой).

2. Окислительно-восстановительная полимеризация акрилонитрила

Навески персульфата аммония массой 0,2 г и тиосульфата натрия массой 0,14 г растворить в 20 см³ дистиллированной воды. Поместить раствор в двугорлую колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, колбу поместить на водяную баню.

К полученному раствору постепенно прикапывать 10 г акрилонитрила и нагревать смесь на водяной бане в течение 1 ч при периодическом перемешивании системы.

Отфильтровать выпавший в осадок полимер, промывать осадок дистиллированной водой до окончания в промывных водах положительной пробы на сульфат-анионы по хлориду бария.

Промытый полимер сушить в сушильном шкафу при температуре 70 °С до постоянной массы.

3. Эмульсионная полимеризация метилметакрилата

В пробирке растворить 0,5 г персульфата аммония в 6–7 см³ дистиллированной воды. К раствору прилить 0,5 см³ метилметакрилата. Смесь встряхнуть и поместить в водяную баню, поместив в пробирку стеклянную палочку.

Нагревать смесь несколько минут при температуре 80 °С, периодически перемешивая стеклянной палочкой до исчезновения всплывающего верхнего слоя метилметакрилата и образования устойчивой белой эмульсии.

Полученную эмульсию нагревать на водяной бане в течении 15 мин, после чего охладить пробирку на воздухе. После охлаждения добавить к системе 6 см³ дистиллированной воды и несколько капель концентрированной соляной кислоты для разрушения эмульсии.

Пробирку встряхнуть, отфильтровать образовавшиеся белые хлопья и небольшой твердый сгусток (раствор полимера в мономере), промыть остаток дистиллированной водой. Сушить полимер в сушильном шкафу при температуре 80 °С.

Если процесс полимеризации проводить в течении 10 мин, то образуется вязкая, липкая масса, представляющая собой раствор образующегося полимера в непрореагировавшем мономере. При дальнейшей просушке такого полимера образуется твердая смола.

При необходимости получения окрашенного полимера при приготовлении исходной смеси можно внести в нее несколько крупинок органического красителя, например, суданового красного.

4. Деполимеризация полиметилметакрилата и полистирола

Стружку органического стекла или полистирола массой 10 г смешать в ступке с прокаленным силикатным песком массой 5 г. Смесь растереть пестиком, тщательно перемешать и поместить в широкую пробирку из тугоплавкого стекла. Пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой и опустить конец трубки в пробирку-приемник. Приемник поместить в кристаллизатор с охлаждающей смесью.

Пробирку с полимером осторожно нагреть в пламени спиртовки, прогревая всю систему. Через некоторое время начать более интенсивный нагрев полимера и

продолжать его до того момента, пока в приемнике не соберется слой жидкости мономера объемом 2–3 см³.

Отобрать из приемника в чистую пробирку часть отогнанного мономера и прибавить к нему несколько капель раствора перманганата калия. Отметить наблюдаемые изменения.

Оформление результатов

Составить уравнения реакций полимеризации и деполимеризации, протекающих в данной работе. Описать механизмы реакций.

Рассчитать выходы полученных полимеров, охарактеризовать их растворимость в органических растворителях, их термопластичность (термореактивность).

Рассчитать выход мономеров в процессе деполимеризации полимеров.

Контрольные вопросы

1. В чем заключаются преимущества способа суспензионной полимеризации по сравнению с эмульсионным способом?

2. Охарактеризуйте виды блочной полимеризации, способы ее проведения, преимущества и недостатки.

3. Назовите наиболее распространенные полимеры, получаемые в промышленности суспензионным методом, и охарактеризуйте области их применения.

4. Какие вещества являются инициаторами катионной полимеризации? Как влияет температура на скорость реакции при катионной полимеризации?

5. Какие вещества необходимы для иницирования анионной полимеризации? Какие мономеры способны полимеризоваться по механизму анионной полимеризации?

Задачи для самостоятельного решения

1. Цепной полимеризацией винилацетата эмульсионным способом в присутствии перекисных инициаторов и температуре 65–75 °С получают поливинилацетат. Опишите механизм реакции получения этого полимера в присутствии трет-бутилпероксида.

2. Полиэтилен низкого давления был получен по методу ионной полимеризации в присутствии катализаторов Циглера – Натта, при этом величина средней относительной молекулярной массы полимера составила $300 \cdot 10^3$. Опишите механизм данной реакции и определите степень полимеризации полученного полимера.

3. Опишите механизм стадий иницирования, роста и обрыва цепи при полимеризации стирола с катализатором четыреххлористым титаном в присутствии хлористого метила. Как влияет полярность растворителя на скорость полимеризации в этой системе?

4. Расположите приведенные ниже углеводороды в порядке увеличения легкости радикальной полимеризации: 1) этилен, 2) пропен, 3) метилпропен. Ответ поясните.

5. Вычислить объем пропилена (н. у.), затраченный для синтеза одной молекулы полипропилена со средней молекулярной массой 84 000. Какова степень полимеризации полученного полимера?

Терминологический словарь

Блочная полимеризация (полимеризация в блоке) – способ синтеза полимеров при использовании мономеров в конденсированной фазе в отсутствие растворителя (жидкий неразбавленный мономер). Это промышленный способ получения полиэтилена высокого давления, полистирола, полиметилметакрилата, поликапроамида, полиформальдегида, полипропилена.

Гетеролитический (ионный) механизм полимеризации – процесс образования полимерной цепи, сопровождающийся на промежуточных стадиях образованием активных частиц, несущих эффективный заряд (катионов и анионов) за счет перераспределения в исходных компонентах электронной плотности, при которой электронная пара переходит от атома с меньшей электроотрицательностью к атому с большей электроотрицательностью.

Гомолитический (радикальный, цепной) механизм полимеризации – процесс образования полимерной цепи, сопровождающийся на промежуточных стадиях образованием активных частиц, несущих неспаренный электрон (радикалов) за счет равномерного перераспределения в исходных компонентах электронной плотности.

Инициатор полимеризации – вещество, запускающее процесс полимеризации путем генерирования активных частиц (свободных радикалов или ионов).

Иницирование цепи – стадия процесса цепной полимеризации, заключающаяся в образовании активных частиц, запускающих процесс полимеризации.

Обрыв цепи – стадия процесса цепной полимеризации, на которой происходит взаимодействие между собой активных частиц, в результате которого они связываются друг с другом и теряют активность.

Процесс полимеризации – процесс образования высокомолекулярного соединения (полимера) путем многократного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера, олигомера) к активным центрам в растущей молекуле полимера.

Промотор (активатор) полимеризации – вещество, способствующее повышению активности катализатора в реакциях полимеризации, а также повышению его селективности и стабильности.

Реакции полимеризации – реакция присоединения мономерных молекул, в результате которой происходит формирование полимерной цепи высокомолекулярного соединения без отщепления низкомолекулярных продуктов реакции. В структуре полимера, образованного путем полимеризации (полимеризационный полимер), мономерное звено имеет качественный и количественный состав, полностью совпадающий с качественным и количественным составом исходного мономера.

Рост цепи – стадия процесса цепной полимеризации, сопровождающаяся удлинением полимерной цепи за счет последовательного присоединения мономерных фрагментов к активному центру.

Сополимеризация – процесс получения полимеров, состоящих из двух или более мономерных звеньев, путем совместной полимеризации нескольких разных по составу мономеров.

Суспензионная полимеризация – способ проведения радикальной полимеризации мономеров в дисперсионной среде (обычно в воде), приводящий к образованию суспензии полимера с размерами твердых частиц от нескольких микрометров до нескольких миллиметров. Таким путем получают полимеры из плохо растворимых в воде мономеров (полиакрилаты и полиметакрилаты, полистирол, полимеры дивинилбензола, винилацетата, винилхлорида, винилиденхлорида).

Эмульсионная полимеризация – способ проведения радикальной полимеризации, при котором мономер диспергирован в жидкой среде (обычно в воде) в виде капель размером 10^{-5} – 10^{-6} м, образуя латекс с размерами частиц 50–150 нм. Методами эмульсионной полимеризации получают синтетические каучуки, полистирол, поливинилацетат, поливинилхлорид, полиакрилаты.

Лабораторная работа 5

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ. РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Цель работы – ознакомиться с методами получения полимеров путем реакций поликонденсации.

Задачи работы:

1. Сформировать представление о механизмах и условиях протекания реакций поликонденсации.
2. Конкретизировать представления о способах получения важнейших промышленных полимеров путем поликонденсации.
3. Рассмотреть влияние условий синтеза на структуру молекул полимера.
4. Закрепить навыки выполнения операций лабораторного органического синтеза.

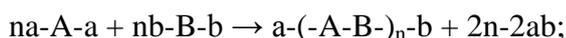
Вопросы для самоподготовки

1. Отличительные особенности реакций поликонденсации от реакций полимеризации.
2. Основные технические методы проведения поликонденсации.
3. Взаимосвязь условий проведения поликонденсации и структуры образующихся полимеров.
4. Практическое применение поликонденсационных полимеров.

Теоретическая часть

Поликонденсация – процесс получения полимеров за счет взаимодействия функциональных групп би- и полифункциональных соединений, завершающийся удлинением полимерной цепи и сопровождающийся выделением низкомолекулярных соединений (вода, аммиак, сероводород и др.) [24]. В общем виде реакции поликонденсации могут быть описаны:

– схемой для двух бифункциональных веществ:



– схемой для двух функциональных групп в составе одного вещества:



В качестве мономеров в реакциях полимеризации используют соединения, модифицированные функциональными реакционноспособными группами: $-NH_2$ (аминоили амидная), $-COOH$ (карбоксильная), $-OH$ (гидроксильная), атомы галогенов [25].

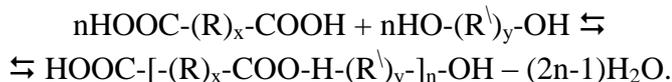
Если в поликонденсации принимают участие молекулы одного мономера, имеющие разные функциональные группы (например, аминокислоты), происходит процесс гомополиконденсации:



Если в молекуле мономера в реакцию вступают одинаковые функциональные группы (например, двухатомные спирты), говорят о гомофункциональной поликонденсации:



Если в процессе конденсации участвуют молекулы различных мономеров, имеющие одинаковые или разные функциональные группы, протекает гетерополиконденсация (например, полиэтерификация двухосновной карбоновой кислоты и двухатомного спирта):



В основе полимеризации лежат реакции замещения, при этом в каждом элементарном акте процесса происходит образование устойчивых соединений, которые могут быть выделены на определенных стадиях процесса. Отличительной особенностью поликонденсации является возможность вступления в реакцию между собой не только исходных мономеров, но и образующихся на промежуточных стадиях олигомерных соединений. Таким образом, поликонденсация позволяет направленно получать олигомерные и полимерные соединения заданной степени полимеризации [24].

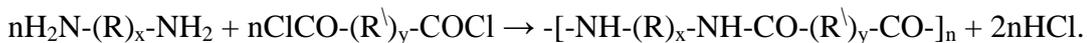
Образование низкомолекулярных соединений в процессе поликонденсации обусловлено тем, что элементарный состав мономерного звена в структуре полимера отличается от такового у исходных соединений. В результате, если в процессе полимеризации теоретическая масса образующегося полимера равна сумме масс исходных мономерных соединений, то в процессе поликонденсации теоретическая масса полимера уменьшается по сравнению с суммарной массой исходных мономеров на величину массы выделяющегося низкомолекулярного продукта. Например, при полиэтерификации двухосновной карбоновой кислоты и двухатомного спирта теоретическая масса полимера меньше массы исходных соединений на величину массы выделившейся воды [3].

По направлению протекания химической реакции, лежащей в основе получения полимера, различают равновесную (обратимую) и неравновесную (необратимую) поликонденсацию. В основе деления лежит величина константы химического равновесия. Для обратимых процессов характерны небольшие значения констант равновесия ($K_{\text{равн.}} \text{ до } 10^2$), протекание процесса как в прямом, так и в обратном направлении, невысокие скорости реакции (высокие значения энергии активации). В итоге такой процесс представляет собой совокупность реакций синтеза и деструкции – поликонденсационное равновесие. Обратимость обусловлена взаимодействием полимерных молекул с низкомолекулярными продуктами поликонденсации или с мономерами, не вступившими в реакцию или находящимися в избытке (гидролиз, аминолиз, ацидолиз), а также с концевыми группами макромолекул. Равновесная конденсация, как правило, протекает при повышенных температурах и с использованием катализаторов [16].

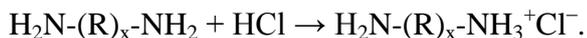
Неравновесная поликонденсация (дегидрополиконденсация, полирекомбинация, полициклизация и др.) характеризуется значениями констант равновесия $K_{\text{равн.}}$ от 10^3 . Такие реакции характеризуются необратимостью и высокими скоростями, могут протекать при низких температурах. Образующиеся полимеры устойчивы к действию выделяющихся низкомолекулярных продуктов. Высокая скорость процесса способствует получению полимеров преимущественно с высокой молекулярной массой (степенью полимеризации).

Протекание равновесной конденсации подчиняется принципу смещения химического равновесия Ле Шателье – Брауна, в результате чего изменение условий проведения процесса приводит к изменениям, вплоть до превращения обратимой

конденсации в необратимую. Так, необратимость полимеризации может быть связана со взаимодействием выделяющихся низкомолекулярных соединений с исходными мономерами. Например, при поликонденсации диамидов с хлорангидрами дикарбоновых кислот при использовании избытка диамина (акцептора хлороводорода) возрастает концентрация исходного вещества:



Связывание одного из продуктов реакции (хлороводорода) приводит к снижению его концентрации:



В результате равновесие полностью смещается в сторону прямой реакции, предотвращая процесс ацидолиза.

Для проведения быстрой неравновесной поликонденсации можно использовать проведение межфазных реакций и процессов в эмульсиях.

Зависимость между максимальной степенью полимеризации при обратимой конденсации, константой равновесия и концентрацией выделяющегося низкомолекулярного вещества определяется формулой (10):

$$P = (k/n)^{0.5}, \quad (10)$$

где P – максимальная степень полимеризации;

k – константа химического равновесия;

n – мольная доля выделяющегося низкомолекулярного вещества [16].

В соответствии с формулой (10) связывание выделяющегося низкомолекулярного соединения, приводящее к снижению его концентрации в системе, приводит к возрастанию степени полимеризации.

Если в поликонденсации принимают участие только бифункциональные молекулы (например, образование полиэфиров и полиамидов), продуктом взаимодействия являются линейные молекулы (линейная поликонденсация). Поликонденсация с участием молекул, содержащих три или более функциональных центра (например, при образовании фенолальдегидных смол), может приводить к образованию разветвленных или трехмерных структур (трехмерная поликонденсация).

Существует ряд способов проведения поликонденсации, отличающихся условиями проведения процесса с учетом реакционной способности мономеров, их физических и химических свойств, а также свойств получаемого полимера.

Поликонденсация в расплаве (получение полиэфиров и полиамидов) протекает при температурах плавления мономеров (обычно 200–280 °С) в инертной атмосфере для предотвращения термоокислительной деструкции. При этом возможно использование только термостойких мономеров, а удаление низкомолекулярных продуктов проводят в вакууме. Процессы характеризуются большой длительностью. Преимуществами данного метода является относительная простота технологических схем, возможность использования полимеров с низкой реакционной способностью, отсутствие растворителей, высокое качество продукта, возможность использования расплава для формирования полимерного волокна или пленки [19].

Поликонденсацию в растворе (получение поликарбонатов, некоторых полиамидов и полиэфиров) проводят в среде растворителя, через который осуществляется интенсивный теплообмен. При этом исключается вероятность местных перегревов и

деструкции. Мономер растворяется в растворителе, а полимер может быть как растворим, так и нерастворим в среде. В последнем случае обычно получают полимеры с небольшой степенью полимеризации. Поликонденсацию проводят только в присутствии катализатора. Преимуществом метода является возможность проведения процессов при невысоких температурах, отсутствие необходимости создания инертной среды и вакуума. Способ можно использовать при работе с мономерами, разлагающимися при температурах плавления. К недостаткам данного способа относится большой расход растворителей, необходимость очистки от них полимеров с последующей регенерацией, относительно низкая производительность.

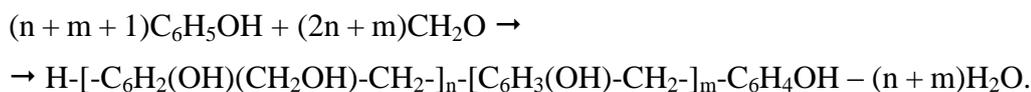
Межфазную поликонденсацию проводят в двух несмешивающихся жидкостях (обычно, органический растворитель – вода), когда один компонент растворим в одной фазе, а другой – в другой. При этом на поверхности раздела фаз быстро образуется пленка полимера. Процесс быстро протекает даже при низких температурах. Периодическое удаление пленки позволяет проводить процессы практически количественно. Проводя его при перемешивании, можно получать порошкообразные полимеры, а подавая струю одного раствора в другой – полимерные волокна [20].

Важнейшим примером поликонденсации является получение фенолальдегидных смол и пластмасс (фенопластов) [6]. Поликонденсацию фенолов с альдегидами проводят в присутствии катализаторов – кислот (соляной, серной) или щелочей (аммиака, гидроксида натрия). При использовании избытка фенола в кислой среде образуется линейный полимер (новолак) со степенью полимеризации 4–10, в котором фенольные остатки соединены между собой метиленовыми мостиками:



Новолаки представляют собой термопластичные полимеры, плавящиеся при нагревании, а при последующем охлаждении вновь затвердевающие. При прибавлении к новолакам веществ-отвердителей (например, уротропин) они необратимо затвердевают.

При проведении поликонденсации с использованием избытка альдегида в щелочной среде получают полимеры, содержащие как линейные, так и разветвленные фрагменты (резолы):



Резолы относятся к терморезактивным полимерам, для отверждения которых не используются отвердители. Процесс отверждения может ускоряться введением оксида кальция или магния [11]. Отверждение резола обусловлено наличием метилольных групп в мета- и параположении ароматического кольца, за счет взаимодействия которых формируется трехмерная структура резита (рис. 12).

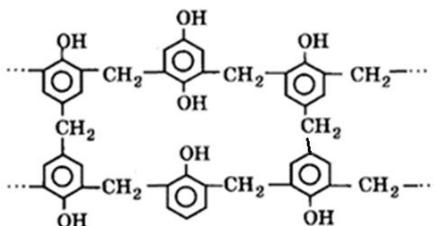


Рисунок 12 – Структурный фрагмент резита [7]

Обеспечивающие средства: 1) стеклянные пробирки; 2) теххимические весы; 3) спиртовка; 4) пробирочный держатель; 5) кристаллизатор; 6) песчаная баня; 7) формалин, 40 %-й раствор; 8) фенол; 9) соляная кислота, концентрированная; 10) соляная кислота, раствор 1 : 1; 11) уротропин; 12) пирокатехин; 13) резорцин; 14) гидрохинон; 15) анилин; 16) гидроксид натрия, 10 %-й раствор; 17) уксусная кислота, 80 %-й раствор; 18) мочеви́на; 19) натронная известь (смесь оксида кальция и гидроксида натрия); 20) серная кислота, 20 %-й раствор; 21) серная кислота, концентрированная; 22) фталевый ангидрид; 23) этиленгликоль; 24) глицерин; 25) органические растворители.

Задание: осуществить синтез полимеров методами поликонденсации и рассмотреть свойства полученных полимеров.

Содержание работы

1. Поликонденсация фенолов с формальдегидом в кислой среде (получение новолака)

В пробирку поместить 2,5 г кристаллического фенола, прилить 4 см³ формалина и прибавить 6–10 капель концентрированной соляной кислоты.

Смесь нагреть на пламени спиртовки до кипения, наблюдая образование мути. Нагрев прекратить, поставить пробирку охлаждаться на воздухе до образования двух слоев: верхний (надсмольная вода) и нижний – полимер.

Пробирку поместить в кристаллизатор с холодной водой, дождаться застывания смолы и декантировать надсмольную воду.

Разделить полученную смолу на несколько частей. Используя одну часть, изучить отношение смолы к нагреванию: нагреть смолу в пробирке на пламени спиртовки и вновь охладить систему.

С использованием оставшейся части проверить растворимость смолы, помещая ее небольшое количество в пробирки, содержащие 2 см³ имеющегося органического растворителя.

Провести аналогичные опыты, используя в качестве исходных реагентов:

- а) 1 г резорцина, 2 см³ формалина и 1 см³ концентрированной соляной кислоты;
- б) 1 г пирокатехина, 2 см³ формалина и 1 см³ концентрированной соляной кислоты;
- в) 2,5 г гидрохинона, 5 см³ формалина и 0,4 см³ соляной кислоты (1 : 1).

2. Поликонденсация фенола с формальдегидом в щелочной среде (получение резола)

В пробирку поместить 1,5 г порошка уротропина и 5 г кристаллического фенола. Смесь осторожно (избегая сильного вспенивания) нагревать в пламени спиртовки в течение 1,5 мин до образования густой жидкости желтоватого цвета.

Пробирку охладить на воздухе до образования прозрачной светло-желтой хрупкой смолы, легко принимающей заданную форму при воздействии.

Разделить полученную смолу на несколько частей и проверить отношение к нагреванию и растворимость в имеющихся органических растворителях.

3. Получение анилино-формальдегидных смол

В пробирку поместить 3 см³ анилина, 2 см³ формалина и 0,5 см³ уксусной кислоты. Образующуюся белую массу осторожно нагреть на пламени спиртовки до получения однородной стекловидной массы желтого цвета.

Разделить полученную смолу на несколько частей и проверить отношение к нагреванию и растворимость в имеющихся органических растворителях.

4. Получение мочевино-формальдегидной смолы

В пробирку поместить 2 г мочевины, прилить 3 см³ формалина и нагревать смесь в пламени спиртовки до помутнения раствора с последующим образованием порошка белого цвета.

Разделить полученную смолу на несколько частей и проверить отношение к нагреванию и растворимость в имеющихся органических растворителях.

Другую часть порошка смешать с равным объемом натронной извести и нагреть в пробирке. Определить по запаху природу газа, выделяющегося в результате деструкции смолы.

Новую часть смолы внести тигельными щипцами в пламя спиртовки и наблюдать характер ее горения.

В три пробирки поместить кусочки смолы. В первую пробирку внести концентрированную серную кислоту, во вторую – разбавленную серную кислоту, в третью – раствор щелочи. Наблюдать изменения в пробирках.

5. Поликонденсация этиленгликоля и глицерина с фталевым ангидридом

В пробирку поместить 3 г фталевого ангидрида и прилить 1,5 см³ этиленгликоля. Смесь нагревать на песчаной бане в течение 10–15 мин до превращения реакционной массы в вязкий расплав.

Полученный расплав вылить на стекло, дождаться его застывания. Разделить полученную смолу на несколько частей и проверить отношение к нагреванию и растворимость в имеющихся органических растворителях.

Провести аналогичный эксперимент, используя в качестве исходных реагентов 3 г фталевого ангидрида и 1,5 см³ глицерина (получение глифталевой смолы).

Оформление результатов

Составить уравнения реакций поликонденсации, протекающих в данной работе. Описать механизмы реакций.

Охарактеризовать растворимость полученных полимеров в органических растворителях и их отношение к нагреванию.

Контрольные вопросы

1. Укажите побочные и сопутствующие процессы, сопровождающие реакцию поликонденсации при получении фенолформальдегидных смол.

2. Объясните роль катализатора при получении различных типов фенолальдегидных смол. Опишите отличия в свойствах получаемых полимеров и области их применения.

3. Опишите процессы, протекающие при отверждении термореактивных смол на примере фенолформальдегидных смол. С помощью каких приемов возможно достичь отверждения термопластичных смол?

4. Как меняется структура полимера, полученного по реакции поликонденсации, в зависимости от числа функциональных групп? Приведите примеры получения линейных и трехмерных полимеров.

5. Почему молекулярная масса поликонденсационных полимеров значительно меньше, чем полимеризационных?

Задачи для самостоятельного решения

1. Компонентами гемицеллюлоз являются галактаны, построенные из β -D-галактопиранозы, остатки которой соединены гликозидными связями типов β -1,3' и β -1,6'. Приведите перспективную формулу фрагмента молекулы галактана.

2. Определите массу фенола, необходимую для постадийного производства капрона, если на стадии полимеризации выделилось 24 кг воды.

3. Напишите уравнение и механизм поликонденсации адипиноновой кислоты и бутандиола-1,4. К какому типу реакций поликонденсации относится данная реакция?

4. Напишите уравнение и механизм поликонденсации аминокудекаановой кислоты. К какому типу реакций поликонденсации относится данная реакция?

5. Напишите уравнение и механизм реакции поликонденсации малеинового ангидрида и гликоля и дальнейшего отверждения получившегося полимера.

Терминологический словарь

Гетерополиконденсация – реакция поликонденсации, в которой принимает участие минимум два разных типа мономеров, каждый из которых содержит одинаковые функциональные группы, реагирующие только с функциональными группами другого (например, образование полиамидов при реакции диаминов с дикарбоновыми кислотами).

Гомополиконденсация – реакция поликонденсации, в которой принимает участие только один мономер, содержащий минимум две функциональные группы, например, образование полисахаридов из молекул глюкозы.

Поликонденсационное равновесие – состояние, при котором степень завершенности реакции и степень полимеризации находятся под термодинамическим контролем и определяются значением константы равновесия процесса.

Поликонденсация:

– *линейная* – процесс образования поликонденсационных полимеров при взаимодействии друг с другом молекул бифункциональных мономеров, в результате которого формируется неразветвленная полимерная цепь;

– *межфазная* – процесс получения полимеров на границе раздела двух несмешивающихся фаз. Одной из фаз чаще всего бывает водный раствор мономера, другой – раствор второго мономера в органическом растворителе. Таким путем получают поликарбонаты, полиарилаты, полиамиды, полиуретаны;

– *неравновесная (необратимая) поликонденсация* – вариант поликонденсации, при котором равновесие реакции полностью сдвинуто в сторону образования полимера, а степень полимеризации полностью лимитируется факторами, регулирующими скорость химического процесса (кинетические факторы);

– *равновесная (обратимая)* – обратимый процесс получения полимеров, при котором происходит образование низкомолекулярных соединений и участие этих соединений в обратном процессе распада исходных олигомерных или мономерных соединений;

– *трехмерная* – процесс образования поликонденсационных полимеров в результате реакции между собой мономеров с тремя и более функциональными группами, продуктом которого выступают полимеры, имеющие разветвленную структуру;

– *в расплаве* – способ проведения поликонденсации в отсутствие растворителя или разбавителя, при котором образующийся полимер находится в расплавленном состоянии. Таким путем получают алифатические полиамиды и полиэфирсы, алкидные полимеры, полиуретаны;

– *в растворе* – способ проведения поликонденсации, при котором мономеры находятся в одной жидкой фазе в растворенном состоянии. Таким путем получают большинство жидких полиэфирных смол на основе гликолей и непредельных дикарбоновых кислот.

Принцип Ле Шателье – Брауна – термодинамический принцип, описывающий возможности направленного изменения состояния химического равновесия путем оказания внешнего воздействия на систему: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится в сторону реакции (прямой или обратной), снижающей данное воздействие. Принцип применим к равновесным процессам любой природы, может быть использован для повышения выхода полимеров, получаемых путем поликонденсации.

Реакции поликонденсации – реакции образования молекул полимера, сопровождающиеся ростом полимерной цепи за счет взаимодействия активных центров молекул, сопровождающийся отщеплением от молекулы исходного мономера структурных фрагментов, что приводит к образованию низкомолекулярных соединений. При поликонденсации мономерное звено полимера не соответствует полностью (качественно и количественно) исходному мономеру.

Соединения:

– *гетерофункциональные* – соединения, молекулы которых содержат две и более функциональные группы, различные по своей природе;

– *полифункциональные* – соединения, молекулы которых содержат две или более функциональные группы, одинаковые по своей природе.

Смолы:

– *новолачные* – продукты поликонденсации фенолов с альдегидами в условиях избытка фенола в кислой среде, в результате которых формируется линейная полимерная структура, способная к отверждению только при дополнительном воздействии, например, добавлении веществ-отвердителей;

– *резольные* – продукты поликонденсации фенолов с альдегидами в условиях избытка альдегида в щелочной среде, в результате которых формируется разветвленная полимерная структура, способная к отверждению без участия дополнительных веществ-отвердителей.

Лабораторная работа 6
КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ.
НАБУХАНИЕ ПОЛИМЕРОВ В НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ.
ПЛАСТИФИКАЦИЯ

Цель работы – изучить влияние различных факторов на свойства полимеров.

Задачи работы:

1. Конкретизировать представления об особенностях процессов растворения полимеров и влиянии на них факторов среды.
2. Рассмотреть количественные характеристики процесса растворения полимера.
3. Закрепить навыки химического лабораторного эксперимента.

Вопросы для самоподготовки

1. Теория растворения полимеров и факторы, влияющие на растворимость полимеров.
2. Приемы определения степени набухания полимеров.
3. Пластификация как способ направленного изменения свойств полимеров.

Теоретическая часть

Полимеры способны растворяться в низкомолекулярных веществах, но большие размеры макромолекул, соизмеримые с размерами коллоидных частиц, обуславливают особенности свойств растворов полимеров и видоизменяют сам процесс растворения. Так, растворы полимеров обнаруживают ряд свойств, характерных для коллоидных зольей. В то же время растворы полимеров являются истинными, характеризуясь следующими признаками [17]:

- самопроизвольностью образования и термодинамической устойчивостью, равновесностью;
- постоянством концентрации во времени;
- однофазностью, гомогенностью.

Но, по сравнению с истинными растворами низкомолекулярных веществ, для растворов ВМС характерен ряд особенностей:

- меньшие величины скоростей диффузии, осмотического давления, изменения температур замерзания и кипения;
- более высокая интенсивность светорассеяния;
- наличие стадии набухания перед растворением;
- высокая вязкость уже при низких концентрациях.

В связи с этим растворение ВМС принято рассматривать как процесс смешения двух жидкостей [9].

Растворение ВМС протекает самопроизвольно, но длительно по времени. Его первой стадией всегда является набухание – поглощение полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающееся увеличением массы, объема полимера и изменением конформации макромолекул. При этом для полимера сохраняется свойство нетекучести.

Набухание обусловлено большой разницей в размерах и скоростях диффузии молекул полимера и низкомолекулярного растворителя, а также сильным межмолекулярным взаимодействием в полимере. В результате контакта более подвижные и

меньшие по размеру молекулы растворителя заполняют пространства в структуре полимера, увеличивая расстояния между полимерными молекулами, но не нарушая сплошности полимерного тела. В результате формируется раствор низкомолекулярной жидкости в полимере, что сопровождается значительным увеличением объема системы.

Способность полимера к набуханию количественно описывается величиной степени набухания, выражаемой формулами (11, 12):

$$\alpha = \frac{m-m_0}{m_0}, \quad (11)$$

$$\alpha = \frac{V-V_0}{V_0}, \quad (12)$$

где α – степень набухания полимера;

m_0 и V_0 – масса и объем полимера до набухания;

m и V – масса и объем полимера после набухания [6].

Степень набухания определяется природой полимера и растворителя, сродством между ними, плотностью пространственной сетки полимера. Если пространственная сетка сформирована за счет большого числа химических связей между макромолекулами, степень набухания мала (2–3-х кратное увеличение объема или массы) даже при высоких концентрациях аморфной фазы (ограниченное набухание). В случае малого количества поперечных связей между макромолекулами пространства полимера способны включать большое количество молекул растворителя, и происходит неограниченное набухание при увеличении массы и объема в десятки раз.

Способность полимеров растворяться зависит от соотношения полярностей молекул ВМС и растворителя и гибкости макромолекул полимера. Так, в структуре неполярных полимеров макромолекулы характеризуются гибкостью, они неограниченно растворяются в неполярных растворителях. ВМС с высокой полярностью молекул, характеризующиеся жесткими цепями, не взаимодействуют с неполярными растворителями, в полярных растворителях они ограниченно набухают, растворяясь в сильно полярных растворителях.

Растворимость полимеров зависит от температуры, возрастая в большинстве случаев при ее повышении. Так, для полимеров линейного строения рост температуры может привести к переходу от ограниченного набухания к неограниченному, вплоть до растворения полимера. Это связано с усилением диффузии малоподвижных макромолекул полимера в структуру растворителя, что приводит к образованию гомогенного раствора [9].

Одним из способов модификации полимеров, используемых для направленного изменения их свойств, является пластификация – повышение эластичности полимера с одновременным уменьшением его хрупкости.

Пластификация заключается в уменьшении температур стеклования и текучести полимера при введении в него низкомолекулярных веществ – пластификаторов. Требования, предъявляемые к пластификаторам:

– хорошая совместимость с полимером (оптимальные размеры, обеспечивающие проникновение молекул пластификатора в межмолекулярное пространство полимера, устойчивость в широком диапазоне температур переработки, хранения и эксплуатации полимера, отсутствие деструктивного действия по отношению к компонентам полимерного материала);

- высокая температура кипения и малая летучесть;
- оптимальная удлиненная форма молекулы, способной к конформационным превращениям;
- низкая вязкость, обеспечивающая снижение вязкости полимерного материала при его переработке;
- нетоксичность.

В качестве пластификаторов широко используются эфиры ряда кислот (фталевой, фосфорной), каменноугольная смола, мазут, гудрон.

При введении пластификатора в мономерную смесь или готовый полимер молекулы пластификатора диффундируют в полимер, раздвигая макромолекулы, окружая их и экранируя полярные группы. В результате взаимодействие между макромолекулами полимера замещается на его взаимодействие с молекулами пластификатора, которые намного легче перемещаются относительно друг друга. Это приводит к увеличению текучести системы и гибкости цепи (падению температур текучести и стеклования) [26].

На степень набухания полимера в одном и том же растворителе влияют рН среды и наличие электролитов. Влияние рН среды особенно велико для высокомолекулярных полиэлектролитов (белков, целлюлозы): их минимальное набухание наблюдается в области изоэлектрической точки, так как в этом случае макромолекула не заряжена, степень гидратации полярных групп минимальна и гибкая макромолекула сворачивается в клубок. При более низких или более высоких рН степень набухания растет.

Набухание белков зависит от присутствия в растворе электролитов, при этом решающее влияние оказывают ионы, заряд которых противоположен заряду макромолекулы белка. Так, в щелочных растворах макромолекула белка несет отрицательный заряд, поэтому на набухание оказывают влияние катионы, в кислых растворах – анионы.

По способности влиять на процесс набухания анионы располагаются в определенной последовательности (лиотропный ряд) [17]:



Каждый предыдущий член ряда снижает степень набухания сильнее, чем последующий.

Обеспечивающие средства: 1) пробирки стеклянные; 2) образцы полимеров; 3) кристаллизатор; 4) водяная баня; 5) стаканы стеклянные; 6) термометр; 7) воронки для фильтрования стеклянные; 8) фильтровальная бумага; 9) часовое стекло; 10) линейка; 11) электрическая плитка; 12) чашки Петри; 13) стеклянные палочки; 14) весы технические; 15) вода дистиллированная; 16) сульфат калия, раствор 0,1 М; 17) хлорид калия, раствор 0,1 М; 18) нитрат калия, раствор 0,1 М; 19) ацетат натрия, раствор 0,1 М; 20) уксусная кислота, раствор 0,1 М; 21) желатин чистый; 22) глицерин; 2) желатин, 15 %-й раствор; 24) роданид калия, раствор 0,1 М; 25) формалин, 40 %-й раствор; 26) органические растворители.

Задание: изучить особенности растворения и набухания полимеров в воде и органических растворителях.

Содержание работы

1. Качественное определение растворимости полимеров

Пробирки с образцами полимеров промаркировать этикетками с указанием полимера и используемого растворителя. Для подбора растворителя используйте данные таблицы 1 приложения.

В каждую пробирку поместить примерно 0,2 г измельченного полимера, прибавить 2 см³ соответствующего растворителя. Оставить пробирки в штативе при комнатной температуре, периодически осторожно встряхивая в течение 1 часа. Отмечать характер изменений полимера в пробирках.

Если полимер набухает, но не растворяется, пробирку поместить в водяную баню, предварительно нагретую до 50 °С и выдерживать 10–15 мин, наблюдая за изменениями полимера в этих условиях.

Состав исследуемого полимерного материала оцените на основе данных таблицы 4.

Таблица 4 – Характеристика состава полимерного материала в зависимости от его растворимости

Характеристика растворимости	Характеристика состава материала
Растворяется полностью, образуя прозрачный бесцветный или окрашенный раствор	Полимер имеет линейное строение
Растворяется неполностью, на дне пробирки остается твердый осадок	Материал образца состоит из полимера линейного строения и наполнителя
Образец набухает, но не растворяется	Полимер имеет пространственное строение с редкой сшивкой линейных участков
Образец не растворяется и не набухает	Полимер имеет пространственное строение

2. Набухание и растворимость желатина

В два стеклянных стакана поместить навеску желатина массой 0,1 г. Прибавить 10 см³ дистиллированной воды и оставить на 30 мин.

Полимер извлечь из воды, промокнуть фильтровальной бумагой и взвесить на часовом стекле. По полученным результатам определить степень набухания.

Небольшое количество набухшего желатина перенести в пробирки, прилить 5 см³ дистиллированной воды и нагреть на водяной бане до полного растворения полимера.

Аналогичные опыты провести с желатином, предварительно обработанным формалином.

3. Изучение влияния природы растворенного вещества на набухание желатина

В пять пробирок налить по 5 см³: в первую – дистиллированной воды; во вторую – раствор сульфата калия, в третью – раствор хлорида калия, в четвертую – раствор нитрата калия, в пятую – раствор роданида калия. Температура полученных растворов не должна превышать 22 °С (при более высокой температуре набухание во всех случаях становится неограниченным).

В каждую пробирку внести по 0,3 г порошка желатина. Пробирки осторожно встряхнуть, чтобы частицы желатина опустились на дно. Определить объем слоя желатина до набухания. Через 30 мин измерить объем слоя набухшего желатина и

провести расчет степени набухания.

*4. Изучение влияния рН среды на набухание желатина
и определение изоэлектрической точки белка*

В семи пробирках приготовить буферные растворы с соответствующими значениями рН, используя данные таблицы 5.

Таблица 5 – Состав ацетатной буферной системы и рН среды

№	1	2	3	4	5	6	7
Объем CH_3COONa , см^3	1,8	2,65	3,7	4,9	6,0	7,05	7,9
Объем CH_3COOH , см^3	8,2	7,35	6,3	5,1	4,0	2,95	2,1
рН системы	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2

К приготовленным буферным растворам прибавить навески желатина массой 0,6 г. Содержимое пробирок перемешать, после оседания желатина измерить объем слоя до набухания и оставить на 30 мин, изредка перемешивая.

Измерить объем слоя набухшего желатина и рассчитать степень набухания полимера объемным методом.

Жидкость из пробирок отфильтровать через бумажный фильтр, крупинки желатина просушить пористой бумагой и взвесить. Рассчитать степень набухания полимера массовым методом.

5. Пластификация желатиновых гелей

В три чашки Петри, стенки и дно которых смазаны вазелином или парафином, налить по 10 см^3 15 %-го раствора желатина. Во вторую и третью чашки добавить глицерин массой 0,25 г и 0,5 г, соответственно. Содержимое пробирок тщательно перемешать стеклянной палочкой.

Полученные растворы высушить в сушильном шкафу. Образующиеся пленки вынуть из чашек, описать их внешний вид и механические свойства.

Пленку, не содержащую глицерина, опустить в воду и наблюдать за изменением ее деформационных свойств.

Оформление результатов

Результаты опыта 1 представить в виде таблицы 6.

Таблица 6 – Растворимость полимеров в различных растворителях

Полимер	Растворитель	Растворимость		
		растворяется на холоду (при нагревании)	набухает на холоду (при нагревании)	нерастворим

На основании характеристик растворимости сделайте выводы о составе исследуемых полимерных материалов.

Для опыта 2 выполнить расчет степени набухания желатина и объяснить наблюдаемые изменения растворимости и набухания желатина в воде при температурном воздействии и в присутствии формальдегида.

Для опыта 3 выполнить расчет степени набухания полимера и представить результаты в виде таблицы 7.

Таблица 7 – Зависимость степени набухания желатина от природы электролита в растворе

№	Электролит	Объем полимера, см ³		Степень набухания
		до набухания	после набухания	

Для опыта 4 выполнить расчет степени набухания полимера при разных значениях pH объемным методом, представив результаты в форме таблицы 8.

Таблица 8 – Изменение степени набухания желатина при различных значениях pH (по изменению объема)

№	pH среды, ед.	Объем слоя желатина, см ³		Степень набухания
		до набухания	после набухания	

Выполнить расчет степени набухания полимера при разных значениях pH массовым методом, представив результаты в форме таблицы 9.

Таблица 9 – Изменение степени набухания желатина при различных значениях pH (по изменению массы)

№	pH среды, ед.	Масса желатина, г		Степень набухания
		до набухания	после набухания	

По полученным результатам объемного и массового методов рассчитать среднее значение степени набухания при различных значениях pH и построить график зависимости степени набухания от pH раствора.

На основе полученных результатов установить изоэлектрическую точку желатина.

Для опыта 5 привести описание внешнего вида и механических свойств полученных пленок желатина. Объяснить изменение свойств полимера в присутствии глицерина.

Контрольные вопросы

1. Каковы особенности растворения ВМС? Какой процесс называют набуханием?
2. Охарактеризуйте стадии процесса набухания и факторы, определяющие растворение и набухание.
3. Чем отличается истинный раствор от коллоидной системы? Почему растворы полимеров обладают свойствами коллоидов?
4. В каком из растворителей: вода, спирт, толуол – желатин будет набухать, а в каком – нет? Объясните причину.
5. Объясните наблюдаемую в работе зависимость степени набухания желатина от величины pH раствора.

Задачи для самостоятельного решения

1. Полимер массой 2 г поместили в склянку с бензином. Через 20 мин полимер вынули из склянки и взвесили, масса составила 2,5 г. Рассчитайте степень набухания полимера.

2. При набухании 200 г каучука поглотилось 964 см^3 хлороформа (плотность $1,9 \text{ г/см}^3$). Рассчитайте степень набухания каучука и состав полученного студня (в массовых долях).

3. При набухании образца резины массой 50 г поглотилось 15 см^3 бензола (плотность $0,89 \text{ г/см}^3$). Рассчитайте степень набухания резины.

4. Степень набухания полиамидного волокна капрон в воде составляет 10–12 %. Как изменится при этом масса образца полимера по сравнению с первоначальным значением 75 г?

5. Степень набухания полиакрилонитрильного волокна в воде составляет 2 %. Как изменится при этом масса образца полимера по сравнению с первоначальным значением 425 г?

Терминологический словарь

Набухание полимеров – самопроизвольный процесс поглощения высокомолекулярным веществом низкомолекулярной жидкости – растворителя за счет его диффузии в пространства между макромолекулами полимера, сопровождающийся увеличением массы и объема полимерной системы. Различают набухание:

– ограниченное (гелеобразование) – объем и масса полимера при поглощении растворителя достигают определенных значений, выше которых контакт полимера с растворителем не приводит к каким-либо изменениям. Продуктом ограниченного набухания является полимерный студень (гель);

– неограниченное – при контакте полимера с растворителем отсутствует предел набухания, с течением времени полимер поглощает всё большее количество жидкости и в результате набухание переходит в растворение с образованием раствора, подобного истинному.

Если в области неограниченного смешения линейного полимера и растворителя будет наблюдаться растворение, то для его сетчатого аналога будет наблюдаться только гелеобразование.

Пластификация полимеров – способ физического модифицирования полимеров, связанный во введении в них добавок низкомолекулярных, термически и химически стабильных высококипящих веществ – пластификаторов, повышающих пластичность и (или) эластичность системы за счет уменьшения интенсивности взаимодействия между макромолекулами полимера и повышения подвижности их сегментов.

Растворы полимеров – термодинамически устойчивые однородные молекулярно-дисперсные системы, образованные молекулами полимера и низкомолекулярной жидкости – растворителя, характеризующиеся очень высокой вязкостью и ее сильной зависимостью от концентрации полимера, вязкоупругими свойствами, а концентрированные растворы – высокоэластическими деформациями. Образование растворов полимеров всегда протекает через стадию набухания и характеризуется низкой скоростью диффузии молекул растворителя в межмолекулярные пространства полимера.

Степень набухания полимера – масса или объем поглощенного полимером растворителя, отнесенные к единице массы или объема полимера. Выражается в процентах.

Лабораторная работа 7

ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ, ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ПЛАСТМАССЫ, ВОЛОКНА, КАУЧУКИ

Цель работы – расширить представления о многообразии полимеров на примере пластмасс, волокон и каучуков и областях их применения, связанных со специфическими свойствами полимеров.

Задачи работы:

1. Изучить структурные особенности, свойства и области применения отдельных представителей практически значимых полимеров.
2. Изучить особенности поведения полимеров и материалов на их основе при термическом воздействии.
3. Закрепить навыки лабораторного химического синтеза и анализа при работе с органическими полимерами.

Вопросы для самоподготовки

1. Пластические массы: многообразие, классификация, структурные особенности и технологии получения.
2. Эластомеры: структура, свойства, способы получения каучуков и резины.
3. Многообразие химических волокон. Основные представители, их структура, свойства, способы получения.
4. Направленные изменения свойств полимеров: природные и искусственные волокна.

Теоретическая часть

Многообразие полимерных материалов делится на три группы:

- 1) пластические массы (пластмассы) – материалы, полученные на основе синтетических полимеров, способные под действием температуры и давления формоваться и сохранять приданную им форму при обычных условиях;
- 2) эластомеры (каучуки) – материалы, находящиеся в высокоэластическом состоянии в широком интервале температур, способные деформироваться даже при небольшом механическом воздействии и самопроизвольно возвращаться в исходное состояние при снятии этого воздействия;
- 3) волокна – материалы, состоящие из макромолекул полимеров, длина которых во много раз превосходит их поперечное сечение.

К полимеризационным пластмассам относятся полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, политетрафторэтилен и др. Примерами поликонденсационных пластмасс являются фенолоформальдегидные, карбамидо- и меламиноформальдегидные полимеры, полиэферы.

В зависимости от изменений, происходящих при нагревании, пластмассы делят на группы:

- 1) термопластичные полимеры (термопласты) – при нагревании обратимо размягчаются и при снятии температурного воздействия вновь переходят в твердое состояние без изменения первоначальных свойств;
- 2) термореактивные полимеры (термореактопласты) – при нагревании или на холоду превращаются в твердые неплавкие и нерастворимые материалы.

Термопласты характеризуются линейной или разветвленной структурой, в которой макромолекулы связаны исключительно физическими связями без сшивки. Плавление получаемого полимерного материала не сопровождается деструкцией, восстановление свойств может происходить при многократном нагреве и охлаждении, изделия из термопластов можно подвергать вторичной переработке. Термопласты обладают достаточно хорошей растворимостью в органических растворителях, изделия из них могут при обработке приобретать любую заданную форму.

К термопластичным полимерам относятся полистирол, полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полиамид, поликарбонат, поливинилхлорид [18].

Реактопласты характеризуются трехмерной сетчатой структурой. На этапе формования изделия из полимера под действием высоких температур, веществ-отвердителей или УФ-излучения происходит химическое сшивание линейных полимеров, сопровождаемое необратимым отверждением. При высоких температурах происходит деструкция полимерного материала, в результате получаемый продукт не может быть вторично переработан. Реактопласты характеризуются очень низкой растворимостью, изделия из них за счет повышенной жесткости сохраняют изначально заданную форму.

К термореактивным полимерам относятся эфиропласты, фенопласты, аминопласты, эпоксиласты, имидопласты, стеклопласты, волокнит.

Эластомеры характеризуются способностью к большим обратимым высокоэластическим деформациям в диапазоне температур от -60°C до $+200^{\circ}\text{C}$. Эта способность проявляется в интервале между температурой кристаллизации или стеклования и температурой перехода эластомера в вязкотекучее состояние. Повышенная эластичность полимеров обусловлена структурными особенностями: молекулярным строением в виде длинных цепей со значительной способностью к внутримолекулярному вращению звеньев вокруг валентных связей основной цепи. Энергия активации вращения определяет эластические свойства полимера и температурные пределы проявления высокоэластичности (обратимому изменению формы при внешнем механическом воздействии) [21].

Первым изученным представителем каучуков является натуральный (изопреновый) каучук, в основе которого лежат макромолекулы полиизопрена. Мономерные звенья в структуре полимера представлены 1,4-цис-изомером (рис. 13).

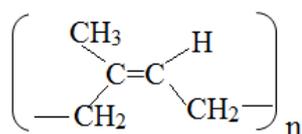


Рисунок 13 – Мономерное звено полимерной цепи натурального каучука

Основным источником получения натурального каучука является млечный сок каучуконосных растений (латекс) – водная дисперсия каучука, в которой содержание последнего достигает до 40 %. Каучук в латексе распределен в виде глобул с диаметром от 0,05 до 3 мкм, находящихся в броуновском движении. Внутреннюю часть глобулы составляет углеводород, а наружный слой содержит белки, липиды и мыла.

Свежеприготовленный натуральный каучук – аморфный эластичный полимер. Латекс, вытекший из дерева, характеризуется слабощелочной реакцией среды (рН = 7,2), через некоторое время происходит снижение рН до 6,9–6,6, а затем коагуляция (выделение каучуковой фазы) под действием кислот, ферментативно образующихся в латексе.

В результате многократно повторяющихся замораживаний у натурального каучука не изменяются физические и химические свойства, но при длительном хранении при температуре ниже 10 °С он кристаллизуется, а максимальная скорость кристаллизации наблюдается при – 25 °С. Натуральный каучук растворим в алифатических и ароматических углеводородах, хлороформе, четыреххлористом углероде, сероуглероде.

К природным эластомерам относится гуттаперча, построенная из звеньев 1,4-транс-изопрена [21] (рис. 14).

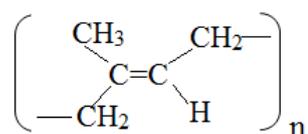


Рисунок 14 – Мономерное звено полимерной цепи гуттаперчи

Этот полимер обладает высокой химической устойчивостью, отличается клейкостью при повышенной температуре, легкостью формования при нагревании, низкой гигроскопичностью.

Основную долю эластомеров составляют синтетические каучуки: стереорегулярный цис-1,4-изопреновый, бутадиеновый, бутадиен-стирольный, хлорпреновые, уретановые и др.

Стереорегулярный цис-1,4-изопреновый каучук получают стереоспецифической полимеризацией изопрена в среде инертного растворителя (изопентана) с использованием литиевых, литийорганических катализаторов и катализаторов Циглера – Натта (рис. 15).

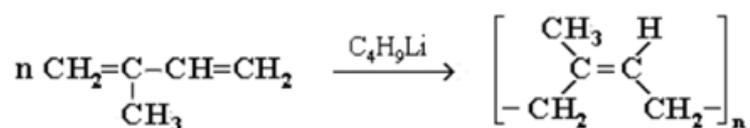


Рисунок 15 – Уравнение реакции стереоспецифической полимеризации изопрена

Молекулярная цепь получаемого каучука содержит до 94–97 % звеньев цис-1,4-изомера, остальные звенья присоединены в транс-1,4-положении (2–4 %) и в положениях 1,2 и 3,4 (1–2 %). С увеличением содержания звеньев, отличных от цис-1,4, снижаются прочностные свойства полимера при растяжении, эластичность, относительное удлинение при разрыве, повышается температура стеклования, ухудшается морозостойкость. В целом же свойства синтетического изопренового каучука очень близки со свойствами природного соединения.

Синтетические стереорегулярные 1,4-цис-бутадиеновые каучуки (СКД) (рис. 16) получают в растворе с использованием комплексных катализаторов на основе соединений титана, кобальта, никеля и литийорганических инициаторов.

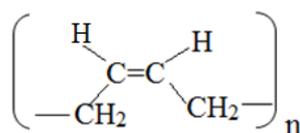


Рисунок 16 – Мономерное звено полимерной цепи синтетического стереорегулярного каучука СКД

В зависимости от применяемого катализатора содержание 1,4-цис-формы составляет от 32 до 99 % [19].

Они характеризуются самыми низкими среди всех диеновых полимеров температурами стеклования (ниже -105°C). Высокий вклад 1,4-звеньев снижает морозостойкость, облегчая образование кристаллической фазы, и при содержании цис-1,4-звеньев от 80 % полимер начинает кристаллизоваться (степень кристалличности транс-1,4-полибутадиена 70–80 %). Полибутадиены более газопроницаемы и обладают повышенной хладотекучестью в сравнении с другими каучуками вследствие повышенной гибкости и подвижности полимерных цепей.

С увеличением доли 1,4-звеньев каучуки становятся химически более активными. Непредельный характер обуславливает способность вступать в реакции с галогенами, кислородом, водородом, окислителями, при этом полибутадиены окисляются медленнее полиизопренов. Полибутадиены растворимы в нефтепродуктах, неполярных растворителях, устойчивы к действию полярных растворителей, растворов кислот и щелочей.

Нестереорегулярные бутадиеновые каучуки (СКБ) – первые промышленно полученные по методу С.В. Лебедева эластомеры. Их получают полимеризацией бутадиена в массе в присутствии щелочных металлов. При использовании калия в качестве катализатора получают каучук СКВ, а в присутствии лития – СКБМ, при этом при переходе от натрия к калию и литию возрастает морозостойкость получаемого полимера.

Молекулярные цепи данных полимеров содержат как структуру 1,4, так и структуру 1,2 (рис. 17).

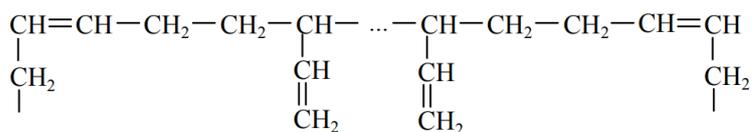
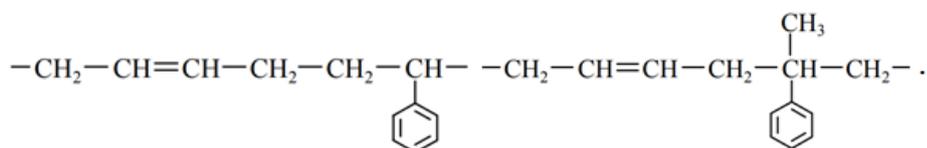


Рисунок 17 – Мономерные звенья нестереорегулярных бутадиеновых каучуков

Чередование 1,2- и 1,4-звеньев оказывает влияние на свойства каучуков: преобладающей структурой являются 1,2-звенья (до 66 %), что снижает непредельный характер полимера, повышая его стойкость к термоокислительному воздействию, а также повышается температура стеклования.

Наиболее распространенными и экономичными являются бутадиен-стирольные каучуки, получаемые сополимеризацией бутадиена и стирола. Они имеют нерегулярное строение, характеризуются беспорядочным распределением звеньев:



Бутадиеновая часть макромолекул содержит цис-1,4- и 1,2-звенья. Наиболее широко получают каучуки, содержащие 30 % стирола, но также производят полимеры с содержанием последнего 10 или 50 %. Все получаемые полимеры являются аморфными. С повышением содержания стирола увеличивается плотность и температура стеклования, снижается морозостойкость полимера.

Основная масса каучуков расходуется на производство резины, в основе которого лежит вулканизация – комплекс физико-химических процессов, протекающих в резиновой смеси, основным из которых является сшивание макромолекул каучука химическими связями различной энергии и природы в единую пространственную вулканизационную сетку (рис. 18).

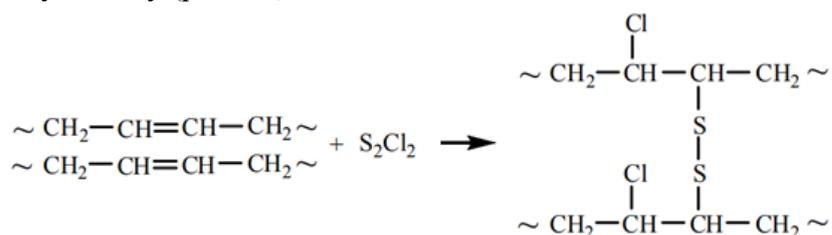


Рисунок 18 – Уравнение реакции вулканизации каучука

Процесс протекает под действием вулканизирующих веществ, в качестве которых выступают сера, органические полисульфиды, диамины, органические пероксиды, хиноны и их производные, диазосоединения, оксиды некоторых металлов (цинка, свинца, кадмия, магния), различные смолы и др. [21].

Образование пространственной сетки снижает долю пластической необратимой составляющей деформации, которая переходит в обратимую высокоэластическую в широком интервале температур (пластичность переходит в эластичность при резком повышении прочности, и резина превращается в вязкоупругий материал). Одновременно с этим возрастает стойкость материала к старению, изменяется влаго- и газопроницаемость, теплопроводность, температуры стеклования, улучшаются динамические характеристики, теряется способность растворяться (появляется ограниченная набухаемость в растворителях) [18].

Волокна делят на природные (натуральные) и химические.

Природные волокна – материалы животного и растительного происхождения, а также из природных неорганических соединений (минерального происхождения). В основе структуры полимеров животного происхождения лежат белки фиброин (шелк) и кератин (шерсть). Полимеры растительного происхождения построены в основном на основе целлюлозы (хлопок, лен, пенька, джут). Примером минеральных волокон, построенных на основе природных силикатов, является асбест [20].

Натуральный шелк представляет собой полимер пептидной природы, основу которого составляют белки фиброин (70–80 %) и серицин (20–30 %).

Основу фиброина составляет полипептидная цепь из остатков глицина, серина и аланина (рис. 19).

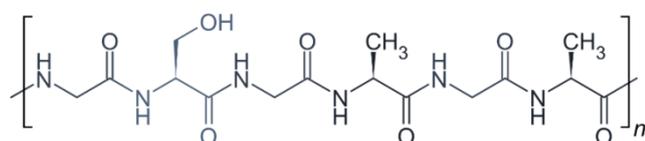


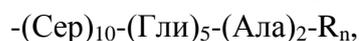
Рисунок 19 – Структурный фрагмент полипептидной цепи фиброина

Полипептидные цепи водородными связями дисульфидными мостиками и силами Ван-дер-Ваальса соединяются в антипараллельные складчатые β -слои, обуславливая высокий предел прочности шелковых нитей (их прочность равна прочности стальной проволоки того же диаметра) и их высокую эластичность. За счет того, что фиброин способен формировать α -спирали и β -складки, существует три структурных формы шелка:

– шелк 1 – включает фиброин в виде рыхлой, глобулярной составляющей (нестабильной и механически непрочной) и аморфной составляющей, обогащенной α -спиралями (устойчивой и упругой);

– шелк 2 – включает фиброин в кристаллической β -форме, обладающей самой высокой прочностью на разрыв, устойчивостью к сильным механическим воздействиям, но менее упругой, чем α -форма.

Полипептидная цепь серицина построена из остатков 18 аминокислот, из которых 32 % составляет серин, а большая часть аминокислот характеризуется гидрофильными свойствами (соотношение гидрофильных групп к гидрофобным составляет примерно 3 : 1). Схематично полипептидную цепь можно представить как:



где R – остатки 15 видов аминокислот.

Вторичная структура серицина представляет собой беспорядочную спираль, которая легко преобразуется при действии влаги и при растяжении в конформацию β -листа. Большое число водородных связей обуславливает клееподобные свойства серицина, за счет которых он обеспечивает покрытие волокна и склеивание фибрилл.

В результате нерастворимый в воде фиброин формирует ядро шелкового волокна, которое покрывается внешней оболочкой водорастворимого склеивающего серицина. Фиброин длительное время сохраняет кристаллическую структуру, являясь термостабильным белком. Он не растворяется в органических растворителях, набухает в воде. Растворение с образованием вязких коллоидных растворов происходит в концентрированных растворах нейтральных солей кальция, стронция, бария, в щелочных растворах, медно- и никелево-аммиачном растворе (реактивы Швейцера и Ричардсона). При температурах ниже 10 °С фиброин растворяется в концентрированных фосфорной, серной и соляной кислотах, в жидком аммиаке. Воздействие кислот и щелочей приводит к гидролизу полипептидных цепей, при этом фиброин более устойчив к действию кислот, чем к щелочам. Белки чувствительны к действию окислителей и фотохимическому окислению кислородом (шелковые ткани занимают одно из последних мест по светостойкости), но относительно устойчивы к действию пероксидов (возможно отбеливание шелка перекисью водорода). Полимер устойчив к действию протеолитических ферментов, к действию бактерий и процессам гниения.

В основе природных волокон из шерсти лежат белки группы кератинов, построенные из полипептидных цепей из остатков 18 аминокислот. Свойства шерсти преимущественно определяются наличием в структуре полипептидной цепи остатков глутаминовой кислоты (15,3 %), цистина (12,7 %), аргинина (10,4 %), серина (9,4 %), аспарагиновой кислоты (7,3 %), треонина (6,76 %), тирозина (5,8 %), лизина (3,3 %), гистидина (0,7 %), оксализина (0,21 %). Важную роль при этом играют серо-содержащие остатки цистина и метионина, обеспечивающих образование ковалентных

дисульфидных связей между полимерными цепями. Ковалентное связывание также происходит при взаимодействии основных групп боковых цепей аргинина и лизина с кислотными группами боковых цепей аспарагиновой и глутаминовой кислот, а также при образовании эфирных связей между остатками серина и глутаминовой кислоты. Дальнейшее формирование водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса между боковыми цепями приводит к образованию полипептидных слоев. В основе шерсти лежит первичная структура α -кератинов, характеризующаяся повышенным содержанием цистеина и большим числом дисульфидных связей. Периодичность в чередовании аминокислотных остатков в молекулах отсутствует. Большое количество гидрофобных групп в структуре аминокислотных остатков обуславливает крайне низкую растворимость α -кератинов в воде [19].

В основе волокон растительного происхождения лежит целлюлоза – линейный гомополисахарид, состоящий из остатков D-глюкопиранозы, связанных β -(1 \rightarrow 4)-гликозидными связями (рис. 20).

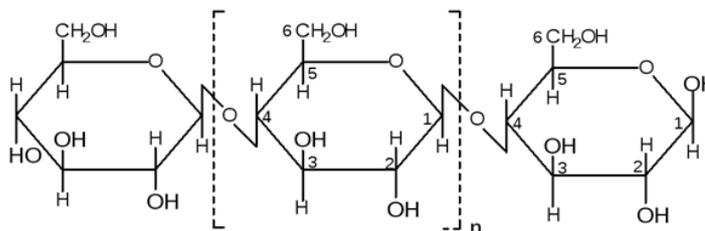


Рисунок 20 – Структурный фрагмент полимерной цепи целлюлозы

Элементарной единицей макромолекулы целлюлозы является целлобиозный остаток, образованный двумя остатками глюкозы.

Макромолекулы целлюлозы характеризуются жесткой спиральной конформацией, стабилизированной внутримолекулярными водородными связями, а межмолекулярные водородные связи и силы Ван-дер-Ваальса, соединяя полимерные цепи, участвуют в формировании вторичной структуры. Большое количество свободных гидроксильных групп (и, как следствие, водородных связей) обеспечивает высокую прочность материалов на основе целлюлозы.

Полимер не растворим в органических растворителях, в водных растворах щелочей и в разбавленных минеральных кислотах. Целлюлоза растворяется в концентрированных соляной и фосфорной кислотах, в 72 %-й серной кислоте, в растворах аммиачных комплексов гидроксидов поливалентных металлов (например, реактив Швейцера). Большое количество гидроксильных групп и внутрифибриллярная нерегулярность упаковки при наличии межфибриллярных пустот обуславливает высокие сорбционные свойства целлюлозы по отношению к влаге: степень сорбции воды целлюлозными волокнами составляет 8–14 % при степени набухания 60–130 %. Влажная целлюлоза находится в высокоэластическом состоянии, сухая – в застеклованном, поэтому изменения относительной влажности воздуха могут приводить к изменениям деформационных свойств целлюлозных материалов.

Свободные гидроксильные группы различной природы и химической активности обуславливают реакционную способность целлюлозы в реакциях со щелочами, нитрования, сульфирования, алкилирования, ацилирования и т. д., что позволяет

в присутствии кислорода). В разбавленных растворах щелочей волокно набухает, а в медноаммиачном – растворяется.

Модификацией вискозы являются полинозные волокна, получаемые из высококачественной целлюлозы. По структуре и свойствам они близки к хлопку, обладают по сравнению с вискозой большей прочностью (в 1,5–2 раза), меньшими ее потерями при увлажнении, большей упругостью, меньшим набуханием и усадкой.

Медно-аммиачное волокно получают из хлопкового пуха и облагороженной древесной целлюлозы, растворяя полимер в медно-аммиачном растворе концентрированного аммиака. Образующийся медно-аммиачный комплекс целлюлозы разлагают серной кислотой, получая гидрат целлюлозы. Полученный полимер обладает высокой гигроскопичностью и влагопоглощением, равномерной структурой, высокой эластичностью и мягкостью, низкой плотностью, большей прочностью по сравнению с вискозой. Но стоимость его производства выше, чем у вискозного волокна, что ограничивает объемы производств.

Ацетатное волокно представляет собой ацилированную целлюлозу с различной степенью замещения гидроксильных групп, получаемую при обработке раствора целлюлозосодержащего сырья (как правило, хлопковый пух) в метилхлориде ацилирующим реагентом – уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты в качестве катализатора с образованием триацетата целлюлозы:



Триацетат подвергают частичному омылению:



В процессе ацилирования происходит нарушение внутримолекулярных водородных связей в структуре целлюлозы. В результате получают полимерное волокно, характеризующееся по сравнению с вискозой меньшей гигроскопичностью, теплостойкостью, разрывной нагрузкой, стойкостью к истиранию. Полимер меньше набухает в воде и не теряет прочности в мокром состоянии, более эластичен. Поэтому изделия из ацетатного волокна отличаются большей износостойкостью и лучше сохраняют форму. Ацетатное волокно также характеризуется большей устойчивостью к воздействию солнечных лучей [20].

В основе искусственных волокон животного происхождения лежат направленные модификации белковых молекул. Так, казеиновые волокна получают обработкой основного белка молока – казеина. Он представляет собой фосфопротеин, содержащий от 1 до 11 остатков фосфорной кислоты, образующей сложноэфирные связи преимущественно с гидроксильными группами серина (рис. 21).

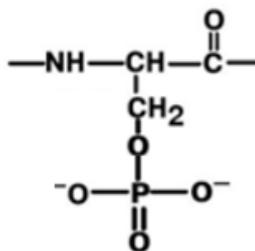
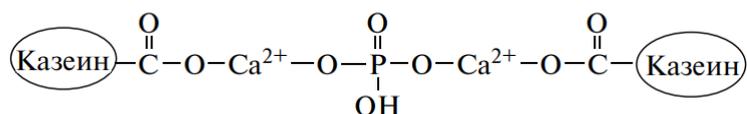
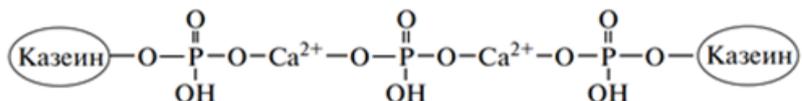


Рисунок 21 – Структурный фрагмент полимерной цепи казеина

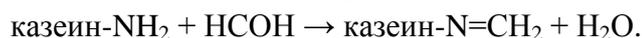
Содержание остатков серинфосфата, а также свободных карбоксильных групп в полипептидных цепях белка определяет его чувствительность к ионам кальция, что приводит к формированию казеинат-кальций-фосфатного комплекса, образованного казеинатами кальция двух типов:



и



Казеин относится к глобулярным белкам, для которых не характерна вытянутая форма, необходимая для волокнообразования. В процессе производства волокон на основе казеина (ланиталь, аралак) к молоку, нагретому до 40 °С, добавляют минеральную кислоту (обычно серную), что приводит к разрушению кальциевых комплексов и коагуляции белка. В результате белок свертывается, выделяясь в виде творожистого осадка. Осадок нейтрализуют щелочью, получая прядильный раствор, способный к волокнообразованию, который обрабатывают формальдегидом, вступающим в реакции со свободными аминогруппами белковой макромолекулы (при получении ланиталья):



Для получения систему после нейтрализации щелочью ацилируют уксусным ангидридом.

В результате получают непрочное казеиновое волокно, приближенное по свойствам к шерсти. Оно нерастворимо в органических растворителях, чувствительно к действию щелочей, но вполне устойчиво к щелочным стиральным смесям. Волокно очень легко поглощает влагу.

Возможно получение искусственных волокон и на основе растительных белков, прежде всего из зеина сои, арахиса и кукурузы. Но данное производство прекращено во всех странах из-за большого расхода важных пищевых продуктов. Все искусственные волокна, получаемые на основе белков, независимо от их источника, объединяют общим названием азлон [19].

Всё многообразие синтетических химических волокон делят на две большие группы:

– волокна на основе карбоцепных полимеров (винилгалогенидные, винилспиртовые, акрилонитрильные);

– волокна на основе гетероцепных полимеров (амидные, эфирные, уретановые).

Хлорин представляет собой поливинилгалогенидное волокно, получаемое на основе полихлорвинила. Непосредственное получение волокна из полимера невозможно из-за его крайне низкой растворимости и деструкции при температуре переработки. Для обеспечения возможности получения волокна исходный полимер подвергают дополнительному хлорированию (рис. 22).

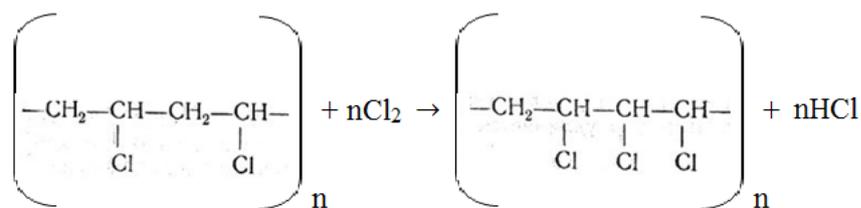


Рисунок 22 – Уравнение реакции хлорирования полихлорвинила при получении хлорина

При этом образуется растворимый в ацетоне полимер, из которого может быть получен хлорин. Волокно при нормальных условиях устойчиво к действию кислот, щелочей, окислителей, к процессам гниения, не горюче, не набухает в воде. Но волокно характеризуется низкой теплостойкостью (размягчается и деформируется при 75 °С, при более высоком нагреве разлагается), а также неустойчиво к действию солнечного света [7].

Винол – волокно, получаемое на основе поливинилацетата – продукта полимеризации винилового эфира уксусной кислоты (рис. 23).

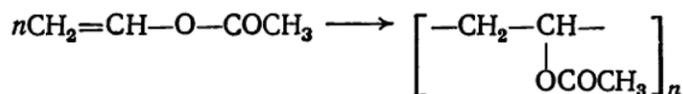
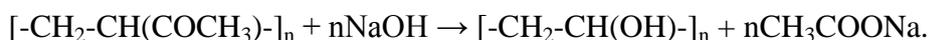


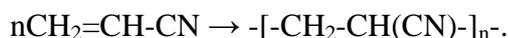
Рисунок 23 – Уравнение реакции полимеризации винилацетата при получении винола

Полимер подвергают омылению с образованием растворимого в воде поливинилового спирта:



В результате термообработки полимера возрастает степень полимеризации и теплостойкость, снижается набухаемость в воде. При дальнейшей обработке формальдегидом получают продукт, нерастворимый в воде. Он обладает хорошей гигроскопичностью, растворяется в кислотах и щелочах, устойчив к истиранию и действию солнечного света.

Нитрон – пример акрилонитрильного карбоцепного полимерного материала. В основе получения исходного полимера лежит процесс полимеризации акрилонитрила:



Полимеризацию проводят в присутствии радикальных инициаторов (перекись бензоила), или анионных катализаторов (бутиллитий), или под действием γ -излучений.

Наличие сильно полярных цианогрупп в полимере обуславливает его растворимость только в очень полярных растворителях. При термическом воздействии выше 150 °С происходит необратимое образование циклических структур (рис. 24).

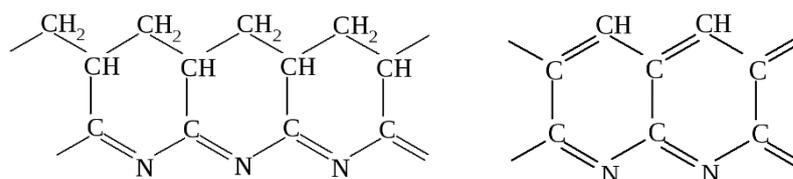
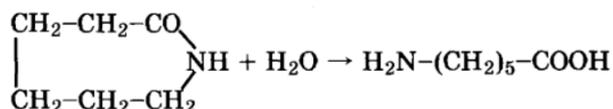


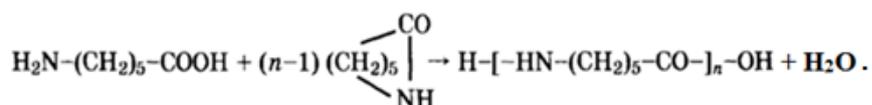
Рисунок 24 – Структурные фрагменты продуктов термического преобразования нитрона

Волокно нитрон прочное (более чем в два раза прочнее шерсти), тепло- и свето- и хемостойкое, устойчиво к атмосферным воздействиям. Его недостатком является неустойчивость к истиранию.

Распространенный пример синтетического амидного волокна – капрон, получаемый на основе поли-ε-капроамида. В основе получения полимера лежит гидролиз ε-капролактама до ε-аминокапроновой кислоты:



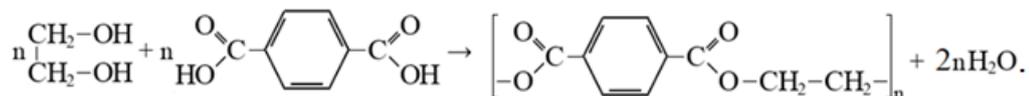
с ее последующей поликонденсацией совместно с лактамом:



Процесс проводят в инертной атмосфере в присутствии катализатора – соли АГ – продукта взаимодействия адипиновой кислоты и гексаметилендиамина [19].

Капрон характеризуется повышенной химической и износостойкостью, не деформируется, устойчив к действию растворителей. Но, будучи полимером, подобным белковым, он подвергается гидролизу при действии кислот, обладает малой теплоустойкостью (снижается прочность при нагревании, при температуре 215 °С происходит плавление).

Лавсановое волокно – пример эфирных волокон на основе полиэтилентерефталата, получаемого поликонденсацией этиленгликоля и терефталевой кислоты (или диэтиленгликольтерефталата):



В качестве катализаторов используют оксиды сурьмы (III), кобальта (III), германия (IV). Полимер не растворим в воде и большинстве органических растворителей, растворяется в феноле, хлороформе, концентрированной серной кислоте. Имеет высокую механическую прочность, влагуустойчивость, хороший диэлектрик, термически устойчив до температуры 280 °С.

Перлон – пример уретановых волокон, получаемых на основе синтетического полимера, образуемого при поликонденсации гексаметилендиизоцианата с 1,4-бутандиолом:



Специфическое свойство полиуретановых волокон – высокая эластичность при нормальной температуре (резиноподобные вещества). В структуре полимера гибкие длинные сегменты соединены жесткими короткими сегментами через уретановые связи. Гибкие сегменты составляют аморфные участки с низкой температурой стеклования и при обычной температуре находятся в высокоэластическом состоянии. Жесткие сегменты, расположенные между гибкими, имеют высокую температуру стеклования и формируются в кристаллические образования. Между жесткими

сегментами возникают прочные межмолекулярные связи, которые препятствуют проявлению пластической деформации полимера при растяжении нити, обеспечивая в тоже время нити возможность возвратиться к исходной длине. В результате получают материал с более высокой прочностью, устойчивый к истиранию и изгибам [21].

Обеспечивающие средства: 1) образцы пластмасс; 2) спиртовка; 3) пинцет; 4) щипцы тигельные; 5) керамическая плитка; 6) стеклянная палочка; 7) аналитические весы; 8) пробирки стеклянные; 9) колба круглодонная, $V = 250 \text{ см}^3$; 10) воронка стеклянная для фильтрования; 11) стакан химический, $V = 150 \text{ см}^3$; 12) промывалка; 13) холодильник обратный; 14) колба коническая, $V = 250 \text{ см}^3$; 15) стакан для слива; 16) электроплитка; 17) кусочки фарфора, пемзы или стеклянные капилляры («кипелки»); 18) бюретка; 19) вата медицинская гигроскопическая; 20) водяная баня; 21) фарфоровая чашка; 22) фильтровальная бумага; 23) прибор Б.А. Догадкина; 24) шпатель; 25) бюкс стеклянный; 26) предметное стекло; 27) вода дистиллированная; 28) органические растворители (бензол, толуол, хлороформ, этанол, этилацетат, ацетон, бензин, гексан); 29) дихромат калия, раствор 0,25 Н; 30) серная кислота, концентрированная; 31) гидроксид натрия, 10 %-й раствор; 32) нитрат серебра; 33) N-фенил-антраниловая кислота (0,25 г растворяют в 12 см^3 0,1 Н раствора гидроксида натрия и разбавляют водой до 250 см^3); 34) соль Мора, раствор 0,25 Н; 35) азотная кислота, концентрированная; 36) спирто-эфирная смесь; 37) реактив Швейцера; 38) соляная кислота, концентрированная.

Задание: экспериментально изучить некоторые свойства представителей пластмасс, каучуков и волокон. Выполнить лабораторный синтез волокон на основе целлюлозы.

Содержание работы

1. Изучение состава и свойств пластмасс

Ознакомьтесь с выданными образцами пластмасс и на основе анализа литературного материала отобрать информацию об их составе, свойствах и применении.

Опишите внешний вид полимерных материалов: цвет, запах, физическое состояние, отличительные внешние признаки.

2. Исследование термопластичности полимеров

Гранулу (кусочек) выданного образца полимера зажать в тигельных щипцах (или с помощью пинцета) и подержать его над пламенем спиртовки. Описать наблюдения: воспламеняемость, обугливание, плавление, запах, цвет пламени, наличие копоти, дыма, самогашения после выноса из пламени, наличие золы, ее окраску.

Положить нагретый полимер на керамическую поверхность (кафельную плитку) и с помощью стеклянной палочки попытаться изменить его форму. Отметить возможность или невозможность изменения.

Дать полимеру остыть и попытаться изменить его форму после остывания. Отметить возможность или невозможность изменения.

3. Определение устойчивости изделий из пластмасс

к действию химических реагентов

В пробирки с пробками поместить отвешенную на аналитических весах навеску образца пластмасс (интервал масс 0,5–1 г). Прибавить в каждую пробирку по 5–10 см^3

органического растворителя (растворитель должен полностью закрывать поверхность материала). Через каждые 30 мин извлекать образец из пробирки, просушить, отметить произошедшие с образцом внешние изменения и определять изменения массы образца (привеса или потери) по формуле (13):

$$\Delta M = \frac{(M_1 - M) \times 100}{M}, \quad (13)$$

где ΔM – изменение массы полимерного материала, %;

M и M_1 – масса полимерного материала до и после погружения в химический реагент, г;

100 – коэффициент перевода в проценты.

Аналогичные операции провести с изделиями из пластмасс, обрабатывая их растворами кислот и щелочей.

4. Определение общего количества органических веществ в водной вытяжке из капронового волокна

Согласно инструкции по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, исследуемый образец не должен отдавать в контактирующие с ним растворы вещества в количествах, вредных для здоровья человека, превышающих допустимые количества миграции, а также соединения, способные вызывать канцерогенный, мутагенный и другие отдаленные эффекты. Общее количество органических веществ, переносимых из полимерного материала в водную фазу, может быть определено по величине дихроматной окисляемости водной вытяжки.

Для получения водной вытяжки навеску капронового волокна массой 10 г залить дистиллированной водой объемом 100 см³ и выдерживать 40 мин. Отобрать 50 см³ полученной вытяжки в круглодонную колбу, прибавить 25 см³ раствора дихромата калия, 0,4 г нитрата серебра и «кипелки». Раствор перемешать, прибавить 75 см³ концентрированной серной кислоты. Колбу закрыть обратным холодильником и кипятить в течение 2 часов. Охладить колбу на воздухе, обмыть стенки холодильника небольшим количеством дистиллированной воды. Количественно перенести раствор в коническую колбу, прибавить 3–4 капли щелочного раствора N-фенилантраниловой кислоты и титровать раствором соли Мора до перехода фиолетовой окраски в зеленую.

Параллельно провести холостой опыт, используя вместо анализируемого раствора дистиллированную воду.

Расчет величины дихроматной окисляемости провести по формуле (14):

$$O = \frac{(V - V_1) \times N \times 8}{5}, \quad (14)$$

где O – дихроматная окисляемость, мгО/г;

V и V_1 – объем соли Мора, затраченный на титрование в холостом опыте и на исследуемый раствор, соответственно, см³;

N – нормальная концентрация соли Мора, ммоль/см³;

8 – молярная масса эквивалента кислорода, мг/ммоль;

5 – масса образца полимерного материала в исследуемом объеме раствора, г/50 см³ [22].

5. Получение азотнокислых эфиров целлюлозы

В пробирку поместить 4 капли концентрированной азотной кислоты и 8 капель концентрированной серной кислоты. Горячий раствор слегка охладить и погрузить в него при помощи стеклянной палочки маленький кусочек ваты. Пробирку нагреть на водяной бане при температуре 70°C , осторожно помешивая содержимое. Через 3–4 мин вынуть образовавшийся коллоксилин, тщательно промыть проточной водой, отжать в фильтровальной бумаге и высушить в фарфоровой чашке на кипящей водяной бане. Отметить цвет полученного продукта.

Полученный коллоксилин разделить на две части. Первый кусочек внести тигельными щипцами в пламя горелки. Отметить скорость сгорания полимера.

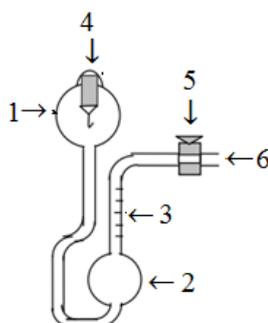
Второй кусочек поместить в сухую пробирку, прибавить 4 капли спирто-эфирной смеси и перемешать. Отметить изменения, происходящие с полимером. Образовавшийся коллодий вылить на предметное стекло и дожидаться испарения растворителя. Снять со стекла образующуюся пленку и внести в пламя горелки. Отметить различие в процессах сгорания коллоксилиновой ваты и пленки коллодия.

6. Получение гидрата целлюлозы

В пробирку поместить маленький кусочек гигроскопической ваты и добавить 6 капель реактива Швейцера. Содержимое пробирки перемешать стеклянной палочкой до полного растворения ваты. К полученному вязкому раствору прибавить 4 капли дистиллированной воды, перемешать стеклянной палочкой. Внести 1–2 капли концентрированной соляной кислоты и отделить от раствора осадок гидратцеллюлозы. Отметить внешний вид осадка и его внешние отличия от исходной ваты.

7. Изучение скорости набухания каучука

Для изучения скорости набухания полимера используется прибор Б.А. Догадкина (рис. 25):



1, 2 – верхний и нижний резервуары; 3 – градуированное колено;
4 – полая пробка с крючком; 5 – кран; 6 – трубка сообщения с атмосферой

Рисунок 25 – Устройство прибора Б.А. Догадкина [27]

На аналитических весах установить массу образца каучука размером приблизительно 1×1 см.

При закрытом кране 5 заполнить прибор Догадкина через верхнее горло бензином так, чтобы уровень жидкости лежал не выше градуированной части 3. Образец полимера закрепить на крючке пробки прибора 4 при помощи тонкой проволоки. Пробку вставить в гнездо и повернуть таким образом, чтобы отверстия в пробке и гнезде совпали, обеспечивая сообщение с атмосферой. Отметить уровень растворителя на градуированной шкале 3.

Открыть кран 5 и начать осторожно продавливать растворитель из нижнего резервуара 2 в верхний резервуар 1, нагнетая воздух с помощью резиновой груши через трубку 6. После того, как растворитель заполнит резервуар 1 и полностью покроет образец полимера, прекратить продувку и закрыть кран 5. Повернуть пробку 4 таким образом, чтобы разобщить прибор с атмосферой. Засечь время и начать отсчет времени набухания полимера.

Через определенные промежутки времени (см. табл. 14, с. 70) жидкость спустить в нижний шарик, осторожно приоткрывая кран, отметить уровень жидкости в градуированной трубке и снова передавить жидкость в верхний шарик. Осуществлять данные операции в течение 1–2 часов, пока набухание не прекратится.

По окончании опыта набухшую пластинку вынуть из прибора, поместить в бюкс, взвесить.

Кинетика набухания полимера, характеризующегося как необратимая реакция первого порядка, описывается формулой (15):

$$W = \frac{dV}{d\tau} = k(V_{max} - V_{\tau}), \quad (15)$$

где W – скорость набухания, $\text{см}^3/\text{мин}$;

V_{τ} – объем бензина, поглощенного полимером к моменту времени τ , см^3 ;

V_{max} – максимальный объем бензина, поглощенного полимером, см^3 ;

k – константа скорости набухания.

Константа скорости набухания может быть рассчитана математическим методом по формуле (16):

$$k = \frac{\ln(V_{max} - V_{\tau}) + \ln V_{max}}{\tau}, \quad (16)$$

где k – константа скорости набухания;

V_{τ} – объем бензина, поглощенного полимером к моменту времени τ , см^3 ;

V_{max} – максимальный объем бензина, поглощенного полимером, см^3 [29].

Также для расчета константы скорости набухания может быть использован графический метод, основанный на построении графика зависимости количества поглощенной жидкости от времени (рис. 26):

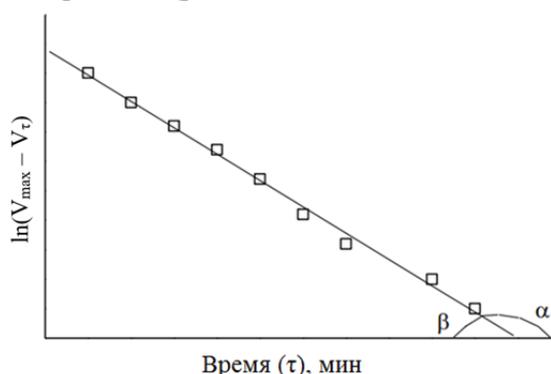


Рисунок 26 – График зависимости количества поглощенной жидкости от времени [17]

Расчет константы скорости на основании графика проводят с помощью формулы (17):

$$k = -\frac{\text{tg}\alpha}{0,434} = \frac{\text{tg}\beta}{0,434}, \quad (17)$$

где k – константа скорости набухания;

α и β – углы наклона прямой к оси абсцисс на графике, ° [17].

Оформление результатов

Результаты выполнения работы 1 представьте в виде таблицы 10.

Таблица 10 – Характеристика некоторых представителей пластмасс

№	Название пластмассы	Состав пластмассы	Основные свойства	Применение в технике

Результаты выполнения работы 2 представьте в форме таблицы 11.

Таблица 11 – Отношение пластмасс к нагреванию

№	Название пластмассы	Отношение к нагреванию									Изменение формы материала	
		воспламеняемость	обугливание	плавление	запах	цвет пламени	копоть	дым	самогашение	зола и ее окраска	нагретого	охлажденного

Сделать выводы об отношении полимеров к термо- или реактопластам.

Результаты выполнения работы 3 представить в форме таблиц 12–13.

При заполнении таблицы 12 использовать обозначения: О – без изменений; F – незначительные изменения; М – умеренные изменения; L – значительные изменения.

Таблица 12 – Внешние изменения пластмасс при действии растворителей, кислот и щелочей

№	Название пластмассы	Действующий агент	Время (τ), мин	Внешние изменения материала			
				цвет	блеск	трещины	пузыри
		Растворитель 1					
		Растворитель 2					
		Серная кислота					
		Гидроксид натрия					

Таблица 13 – Изменение массы пластмасс при действии растворителей, кислот и щелочей

№	Название пластмассы	Действующий агент	Время (τ), мин	Начальная масса (M), г	Конечная масса (M_1), г	Изменение массы (ΔM), г
		Растворитель 1				
		Растворитель 2				
		Серная кислота				
Гидроксид натрия						

На основе полученных результатов построить график изменения величины массы полимера во времени.

По результатам выполнения работы 4 рассчитать значение величины дихроматной окисляемости и сделать вывод о возможности загрязнения исследуемым полимером водной среды.

По результатам работ 5 и 6 описать визуальные наблюдения. Составить уравнения протекающих химических реакций, описать механизм реакции нитрования целлюлозы. Объяснить различия в скоростях горения коллоксилиновой ваты и пленки коллодия.

Результаты выполнения работы 6 представить в форме таблицы 14.

Таблица 14 – Набухание каучука в бензине

Время от начала опыта (τ), мин	Убыль жидкости в трубке ($V_{\max} - V$), см^3	$\lg (V_{\max} - V)$
0		
5		
10		
15		
25		
45		
60		
90		

По полученным данным построить график зависимости количества поглощенной жидкости во времени, рассчитать константу скорости (математическим и графическим методами) и скорость набухания каучука.

По полученным данным изменения массы образца полимера рассчитать степень набухания каучука в бензине.

Контрольные вопросы

1. Чем обусловлена способность полимерных материалов проявлять свойства эластичности, пленко- и волокнообразования?
2. Какие растворители могут быть использованы для растворения полимеров целлюлозы? Опишите влияние концентрации и вида щелочи на растворимость целлюлозы.
3. Опишите отличия свойств гидратцеллюлозы от природной целлюлозы.
4. Опишите различия в свойствах природного и синтетического каучуков и объясните причины этих различий.
5. Опишите различия в свойствах каучуков и резин и объясните их причины.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определить йодное число и количество альдегидных групп в сульфитной целлюлозе, если на титрование навески 3,4250 г целлюлозы с влажностью 10 % израсходовано 1,25 мл 0,1 Н раствора йода.
2. Определите объем раствора в осадительной ванне для разложения ксантогената целлюлозы, находящегося в прядильном растворе массой 2 т. Концентрация серной кислоты в осадительной ванне 120 г/дм^3 , массовая доля ксантогената в прядильном растворе 7 %.
3. Определите массу капролактама, необходимую для производства 1 т текстильной капроновой нити, содержащей 4 % влаги и 6 % замасливателя (по массе).
4. Определите тип смолы (резольная или новолачная), если для ее синтеза на 15 кг чистого фенола затрачено $7,5 \text{ дм}^3$ раствора формалина с содержанием формальдегида 40 г на 100 см^3 раствора.
5. Определите коэффициент вулканизации мягкой резины, если образец вулканизата массой 250 г содержит 3 г связанной серы, а содержание каучука в вулканизате 60 % (по массе).

Терминологический словарь

Волокна – физическая форма материала, состоящего из макромолекул полимеров, характеризующихся очень высоким отношением длины к поперечному сечению. Различают волокна:

– *искусственные* – волокна, полученные в процессе химической обработки природных высокомолекулярных соединений. К ним относят волокна на основе целлюлозы (вискоза, медно-аммиачный шелк, ацетатные волокна), белков казеина и зеина;

– *природные (натуральные)* – волокна, образующие в природных условиях без непосредственного участия человека протяженные гибкие, прочные нити ограниченной длины и малых поперечных размеров, пригодные для изготовления пряжи и текстильных изделий. Они могут быть растительного (хлопок, лен, пенька, джут), животного (шерсть, шелк) и минерального (асбест) происхождения;

– *синтетические* – группа волокон, получаемых из исходных низкомолекулярных веществ – мономеров в реакциях полимеризации и поликонденсации. К ним относят амидные (капрон или нейлон), эфирные (лавсан), акрилонитрильные (акрил, нитрон), поливинилхлоридные (ПВХ, хлориновые), полиуретановые (лайкра, или спандекс) волокна.

Вулканизация – технологический процесс сшивки макромолекул каучуков поперечными химическими связями в единую пространственную сетчатую структуру при взаимодействии с вулканизирующими реагентами (сера, пероксиды, оксиды металлов и др.) в присутствии катализаторов. Это заключительный этап перехода пластического каучуксодержащего материала в упругую эластичную резину.

Гуттаперча – натуральная полиизопреновая смола состава $(C_5H_8)_n$, получаемая на основе млечного сока растений рода *Palcaquium*, идентичная по химическому составу натуральному каучуку.

Каучуки – натуральные или синтетические эластомеры, характеризующиеся высокой эластичностью, водонепроницаемостью и электроизоляционными свойствами, используемые для производства резины в процессе вулканизации.

Различают каучуки:

– *нестереорегулярные* – бутадиеновые каучуки, получаемые в промышленности в присутствии щелочных металлов, а также эмульсионные каучуки, макромолекулы которых построены на основе звеньев 1,4-структуры (34–40 %, в основном транс-структуры) и 1,2-структур (60–66 %), статически распределенных вдоль цепи;

– *стереорегулярные* – бутадиеновые каучуки, получаемые в промышленности в присутствии координационно-ионных (комплексных) и литийорганических катализаторов, макромолекулы которых построены на основе звеньев бутадиена, связанных преимущественно цис-1,4-связями.

Латекс – обобщенное название эмульсий, получаемых диспергированием полимерных частиц в водной фазе. В природе встречается в виде млечного сока, наличие которого характерно для 10 % покрытосеменных.

Пластмассы:

– *поликонденсационные* – пластические массы, получаемые путем реакции поликонденсации. К ним относят фенолформальдегидные, аминокформальдегидные, полиамидные, полиэфирные, эпоксидные, полиуретановые и кремнийорганические полимеры;

– *полимеризационные* – пластические массы, получаемые путем реакции полимеризации ненасыщенных соединений. К ним относят полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиметилметакрилат и др.

Полимеры:

– *термопластичные (термопласты)* – полимерные материалы, при обычных условиях находящиеся в твердом состоянии, а при нагревании способные обратимо переходить в высокоэластичное или вязкотекучее состояние, что обеспечивает возможность их формования и вторичной переработки изделий. Структура термопластов характеризуется отсутствием трехмерных сшивок. Примеры термопластичных полимеров: полистирол, полиметилметакрилат, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат, новолачные фенолформальдегидные смолы;

– *терморезистивные (терморезистопласты)* – полимерные материалы, переработка которых в конечное изделие сопровождается необратимым отверждением в результате образования в полимерной фазе сшитой трехмерной структуры. В результате полимер теряет вязкотекучее состояние, а при дальнейшем нагреве полимер разрушается, что ограничивает возможности вторичной переработки изделий. К терморезистопластам относятся резольные фенол-, мочевино- и меланиноформальдегидные смолы, имидопласты, эпоксидные смолы.

Резина – эластичный материал, получаемый при переработке натурального или синтетического каучука в процессе вулканизации. Получаемый материал характеризуется прочностью, устойчивостью к износу и термостойкостью. По степени вулканизации резины делят на *мягкие* (1–3 % серы), *средней твердости* (3–30 % серы), *твердые*, или *эбониты* (более 30 % серы).

Лабораторная работа 8

АНАЛИЗ И РАСПОЗНАВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ВОЛОКОН

Цель работы – научиться определять полимеры визуально, а также пробой на сжигание, на растворимость и качественными реакциями.

Задачи работы:

1. Закрепить представления о химическом составе и химических свойствах полимеров и материалов на их основе.
2. Закрепить представления о физических характеристиках полимеров и материалов на их основе.
3. Закрепить навыки проведения аналитических реакций.

Вопросы для самоподготовки

1. Компоненты полимерных материалов и их назначение.
2. Внешние отличительные признаки органических полимеров.
3. Элементный анализ органических соединений в лаборатории.
4. Качественные реакции на функциональные группы органических соединений.
5. Отличительные характеристики горения органических полимеров.

Теоретическая часть

Идентификация полимеров – это установление тождества распознаваемого полимера с известным соединением по достаточному числу признаков.

Практическая идентификация полимеров представляет собой систему операций, позволяющих с высокой степенью достоверности установить вид полимерного материала для возможности определения его практического использования путем сравнения со справочными данными о технических, технологических и эксплуатационных свойствах.

Полный анализ полимеров – сложный, длительный и дорогостоящий процесс, требующий наличия специального оборудования и материалов. Для идентификации полимеров необходимо больше параметров, чем это требуется для низкомолекулярного соединения. Следует учитывать ряд факторов, которые значительно усложняют интерпретацию полученных аналитических данных. Кроме того, для полимеров не существует единых схем систематического анализа, а началу исследований предшествует проведение предварительных опытов, позволяющих подобрать дальнейший путь работы [12]. В то же время существует примерный алгоритм идентификации полимерных материалов, включающий в себя:

- 1) установление отношения полимера к термопласту или реактопласту,
- 2) установление вида полимера или полимерной матрицы,
- 3) определение наличия и вида наполнителя,
- 4) определение наличия модификаторов.

Первое представление о природе полимеров можно получить по внешним признакам образцов. Часто образцы снабжены маркировкой (рис. 27):



Рисунок 27 – Пример маркировки полимерного материала [13]

На данном рисунке символ X представляет собой цифровое обозначение конкретной группы полимера:

1 – полиэтилентерефталат;

2 – полиэтилен высокого давления;

3 – полиэтилен низкого давления;

4 – поливинилхлорид;

5 – полистирол;

6 – другие полимеры или изделие, изготовленное из нескольких видов материалов [13].

Кроме цифровой маркировки на изделии может содержаться информация о полимерном составе в виде аббревиатуры полимера. Примеры распространенных аббревиатур приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Аббревиатуры некоторых распространенных полимеров [26]

Название полимера	Аббревиатура	Название полимера	Аббревиатура
Полиэтилен	PE, пЭ	Поливинилиденхлорид	PVDC
Полиэтилен с удельным весом менее 0,94 г/см ³	LDPE	Поликарбонат	PC, ПК
Линейный полиэтилен с удельным весом менее 0,94 г/см ³	LLDPE	Полиуретан	PUR
Полиэтилен с удельным весом более 0,94 г/см ³	HDPE	Политетрафторэтилен	PTFE
Полипропилен	PP, ПП	АБС-пластик – сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирола	ABS, АБС
Полиэтилентерефталат	PET, пЭТФ	Целлюлозные полимеры	С
Полистирол	PS, ПС	Ацетат целлюлозы	СА
Вспененный полистирол	EPS	Карбоксиметилцеллюлоза	СМС
Полиметилметакрилат	PMMA, ПММА	Этиленвинилацетат	EVA
Поливинилхлорид	PVC, ПВА	Сополимер этилена с винилацетатом, сэвилен	EVAC, СЭВ
Поливинилфторид	PVF	Полиамид 11	PA11
Поливинилацетат	PVA	Сополимер стирола с акрилонитрилом	SAN
Поливинилбутираль	PVB	Стирол-бутадиен	SB

При внешнем осмотре особое внимание следует обратить на состояние поверхности, цвет, блеск, прозрачность, жесткость и эластичность, стойкость к раздиру. Так, пленки из неориентированных полиэтиленов, полипропилена и поливинилхлорида характеризуются легкостью растягивания, а материалы из полиамида, ацетата целлюлозы, полистирола, ориентированных полиэтиленов, полипропилена, поливинилхлорида растягиваются плохо.

Пленки из ацетата целлюлозы нестойки к раздиру, легко расщепляются в направлении, перпендикулярном их ориентации, шуршат при сминании. Полиамидные и лавсановые изделия также шуршат при сминании, но более устойчивы к раздиру. Пленки из полиэтилена низкой плотности, пластифицированного поливинилхлорида не шуршат при сминании, обладая высокой стойкостью к раздиру. Внешние признаки некоторых полимеров приведены в таблице 2 приложения.

Упрощенная и приближенная оценка полимерного материала включает в себя три пункта:

1. Отнесение полимера к термопластам или реактопластам.

Предварительное отнесение некоторых изделий к конкретной группе полимерных материалов может быть сделано при предварительном осмотре. Так, если на изделии присутствуют следы сварки, литников и оно имеет форму гибкой трубы, то оно изготовлено чаще всего из термопластичного полимера. Если на нем наблюдаются следы снятых наждаком заусенцев, то оно изготовлено из реактопласта. Слоистые листовые материалы производят из реактопластов.

После осмотра предмета изучают реакцию материала на контактное воздействие с горячей поверхностью, температура которой должна быть не менее 250 °С (обычно используют пламя).

Термопластичные полимеры при нагреве поверхности размягчаются и загораются. Термореактивные полимеры обугливаются без размягчения, могут с трудом загораться.

Отнесение к термопластам и реактопластам также можно провести на основе определения твердости материала. Термопластичные полимеры, вследствие надмолекулярного строения, характеризуются пониженной твердостью, режутся ножом, и с них можно снять стружку. Если по полимерному материалу провести с усилием ногтем, и на нем остается черта, то данный материал относится к термопластам. Изделия из термореактивных пластмасс не формируют стружки, а при попытке их получить крошатся.

К распространенным термопластичным полимерам относятся: полистирол, полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полиамид, поликарбонат, поливинилхлорид. Представители наиболее распространенных реактопластов: эфиропласты, фенопласты (фенолформальдегидная смола), аминопласты, эпоксиласты, имидоласты, стеклопласты, волокнит. Отличительные характеристики термопластов от реактопластов приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Отличительные характеристики термопластов и реактопластов [7]

Характеристика	Термопласты	Реактопласты
Структура	Макромолекулы разветвленные либо линейные	Сшитая трехмерная структура
Физические параметры	Сгибается в «бараний рог» и восстанавливает форму. Цвет от непрозрачного до молочного. Возможно добавление пластификаторов для большей эластичности	Высокая жесткость и несгибаемость. При наличии наполнителей – непрозрачные, а при отсутствии – прозрачные
Плотность, г/см ³	0,9–1,4	1,4–2,3
Поведение при нагревании	Становится мягким, в процессе плавления приобретает прозрачность. Возможно вытянуть нити из расплава	Затвердевает и остается в таком же состоянии. При слишком высоких температурах начинает разлагаться
Реакции на растворители	Не растворяется в холодных растворителях, но хорошо растворяется в органических растворителях или в процессе нагрева	Не растворяется независимо от типа растворителя. Набухает незначительно или не набухает

2. Оценка плотности испытуемого материала [13]. Обычно для этого используют метод погружения образца в жидкость с известной плотностью, определяя, погружается он в жидкость или остается на поверхности. Определение начинают с использования в качестве жидкости воды, на поверхности которой остаются все материалы с $\rho < 1 \text{ г/см}^3$ (полиэтилены, полипропилен, сополимеры этилена с пропиленом и с винилацетатом и др.).

Плотность тонущих в воде полимеров варьируется в широких пределах: от $1,07 \text{ г/см}^3$ (полистирол) до $2,30 \text{ г/см}^3$ (политетрафторэтилен). В качестве второй жидкости применяют водный раствор тиосульфата натрия (70 г тиосульфата натрия на 60 см^3 воды) $\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$. В нем на поверхности остаются образцы полистирола, стирол-акрилонитрильная смола, акрилонитрилбутадиенстирол, полиамид. В заключении рассматривают поведение полимера в водном растворе хлорида натрия с $\omega(\text{NaCl}) = 25 \%$ и $\rho = 1,21 \text{ г/см}^3$.

Также плотность полимера может быть установлена путем соотнесения массы исследуемого образца с его объемом, измеренным, например, по методу вытеснения воды. Плотность некоторых популярных полимеров приведена в таблице 3 приложения.

3. Испытание материала на горение. Образец вводят в бесцветную область пламени, наблюдая за эффектами:

- а) наличием горения;
- б) окраской пламени и образующегося дыма;
- в) запахом горящего материала;
- г) скоростью горения, образованием капель, растрескиванием;
- д) продолжением горения после выноса из пламени;
- е) образованием после горения сублимата;
- ж) наличием и окраской золы.

Появление при горении желтого, сильно коптящего пламени характеризует наличие в системе полимеров, разлагающихся при горении на ароматические

углеводороды. Голубая окраска пламени характерна для полиэфиров и полиспиртов. Хлорсодержащие полимеры окрашивают пламя в зеленый цвет. Образование белой золы или обильного белого дыма указывают на присутствие кремнийорганических соединений [12].

В школьной лабораторной практике с целью развития практических навыков обучающихся, в том числе с целью развития естественнонаучной грамотности, выполняется лабораторная работа, связанная с предварительной идентификацией текстильных волокон по процессу горения. При этом по характеру горения все волокна делят на 4 группы:

– горят без плавления и изменения своей формы. При горении появляется характерный запах жженой бумаги. После удаления из пламени волокно продолжает гореть, а по окончании горения остается пепел светло-серого цвета. К волокнам этой группы относятся хлопок, лен, вискоза, медно-аммиачное и полинозное волокна;

– при поднесении к пламени начинают плавиться, скручиваться в направлении от пламени. В пламени оно продолжает медленно гореть с плавлением, издавая запах жженных перьев. При удалении из пламени волокно самопроизвольно затухает, формируя хрупкий черный шарик или оставляя пушистую черную золу. К таким волокнам относятся натуральный шелк и шерсть;

– при поднесении к пламени плавятся, интенсивно горят ярким пламенем без запаха. При удалении из пламени горение полимера продолжается, а по окончании горения остается твердый черный шарик неправильной формы. К волокнам данной группы относятся диацетатное и триацетатное волокна, полиакрилонитрильное волокно (нитрил);

– при поднесении к пламени начинают плавиться и усаживаться в направлении пламени, медленно горят без характерного запаха. Горение сопровождается продолжающимся плавлением и образованием белого или черного коптящего дымка. При удалении из пламени волокно самопроизвольно затухает, оставляя после горения расплав в виде твердого круглого шарика. К таким волокнам относятся полиамиды (капрон, анид, энант) – горение сопровождается белым дымком; полиэфиры (лавсан) – горение сопровождается черным дымком, а после удаления из пламени волокно не затухает; перхлорвиниловые волокна (хлорин) [27].

Более полно характеристики полимеров по поведению в пламени приведены в таблице 4 приложения.

4. Пиролиз полимера и установление продуктов пиролиза.

Для идентификации полимеров часто используют пиролиз – термическую деструкцию полимера, сопровождаемую образованием низкомолекулярных соединений.

Продукты деструкции отводятся из системы и поглощаются водой. Из оставшегося после пиролиза твердого остатка также экстрагируются водорастворимые продукты пиролиза, и с получаемым смешанным раствором выполняются аналитические операции, позволяющие проводить идентификацию полимера.

Одной из основных характеристик, определяемых в растворах продуктов пиролиза, является водородный показатель (рН) среды. Этот показатель также может быть определен не в растворе, а в парах, образующихся при разложении. Слабокислая среда формируется при разложении некоторых углеводных полимеров (нитрат и ацетат

целлюлозы), полибутадиенового каучука, поликарбоната, сополимера акрилонитрила с бутадиеном и стиролом, сополимера α -метилстирола с акрилонитрилом. Сильнокислая среда характерна для разложения полимеров на основе хлорированных углеводов. Щелочная реакция характерна для продуктов разложения азотсодержащих полимеров, нейтральные продукты выделяются при деструкции полиолефинов, силоксанов, полиэфиров, изопреновых и бутадиеновых каучуков. Характеристика поведения некоторых полимеров при пиролизе и характер среды образующихся при этом водных растворов приведены в таблице 5 приложения.

Водные растворы продуктов пиролиза дополнительно исследуют на наличие низкомолекулярных продуктов, образовавшихся при пиролизе: фенола, формальдегида, уксусной кислоты и т.д. Для этого используют цветные качественные реакции [22]:

- на формальдегид – с хромотропной или фуксинсернистой кислотой;
- на ацетальдегид – с пиперидином и нитропруссидом натрия;
- на масляный и изомасляный альдегиды – с гидрохлоридом семикарбазида в присутствии и ацетата калия;
- на фурфурол – с анилином или трихлоридом сурьмы;
- на анилин – с сульфатом меди (II) или фурфуролом;
- на муравьиную кислоту – с анилином, или гидросульфитом натрия, или резорцином и серной кислотой;
- на уксусную кислоту – с хлоридом железа (III) или по образованию индиго при переводе ацетата кальция в ацетон с последующей конденсацией с о-нитробензальдегидом;
- на масляную кислоту – по образованию ацетоуксусной кислоты в реакции с пероксидом водорода и солью Мора и нитропруссидом натрия;
- на многоосновные кислоты – с резорцином и концентрированной серной кислотой;
- на фумаровую кислоту – с уксусным ангидридом или водорастворимыми солями кадмия и меди;
- на метанол – с 8-оксихинолином ванадия или с ванилином;
- на этанол – с ванилином или йодом в щелочной среде;
- на изопропанол – с ванилином или м-нитробензальдегидом;
- на н-пропанол – с ванилином или о-нитробензальдегидом;
- на н-бутанол – с ванилином, или о-нитробензальдегидом, или п-диметиламинобензальдегидом, или 8-оксихинолином ванадия;
- на фурфуриловый спирт – с хлоридом сурьмы (III), или фурфуролом, или серной кислотой;
- на многоатомные спирты – с пирокатехином или пирогаллолом (кроме этиленгликоля), или гидросульфитом натрия, или свежееосажденным гидроксидом меди (II);
- на этиленгликоль – с йодной кислотой;
- на фенолы – с хлоридом железа (III) или нитритом натрия в концентрированной серной кислоте;
- на мочевины – со свежееосажденным гидроксидом меди (II);
- на углеводы – с α -нафтолом или сильными минеральными кислотами по образованию фурфуурола [25].

5. Качественный химический анализ полимеров.

На основе аналитических реакций может быть проведено отнесение полимера к конкретному виду или установление в нем определенного вида функциональных групп.

Одной из популярных аналитических реакций, позволяющих отнести полимер к определенному типу, является реакция Либермана – Шторха – Моравского, основанная на образовании различно окрашенных соединений при действии на полимеры уксусного ангидрида и серной кислоты. Реакцию проводят на фарфоровой поверхности, последовательно нанося на исследуемый образец полимера несколько капель уксусного ангидрида и каплю концентрированной уксусной кислоты. Окончательная окраска продуктов реакции формируется в течении примерно 30 мин. По сформировавшейся окраске проводят идентификацию полимера (табл. 17).

Таблица 17 – Окраски полимеров в реакции Либермана – Шторха – Моравского [20]

Полимеры	Окраска
Феноло-формальдегидные, феноло-фурфурольные	Слабо-розовая
Эпоксидные смолы	Розовая, переходящая в красную
Полиметилакрилат	Медленно становится светло-коричневой
Поливинилбутирالات, поливинилацетаты	Оранжевая, переходящая в красную, затем в коричневую
Поливинилформали	Светло-зеленая, переходящая в бурую
Поливинилацетат	Медленно зеленеет
Поливиниловый спирт	Зеленая
Поливинилхлорид	Медленно синееет, затем зеленеет
Поливинилиденхлорид	Медленно желтеет
Сополимер винилхлорида и винилацетата	Медленно зеленеет, синееет и буреет
Метилцеллюлоза	Желтая, оливково-зеленая
Этилцеллюлоза	Оранжевая, коричневая, черная
Бензилцеллюлоза	Оранжевая, слабо-коричневая
Феноло-кумароно-инденовые смолы, кумароно-инденовые смолы с высокой температурой плавления	Багряно-красная, красно-коричневая, коричневая
Кумароно-инденовые смолы с средней температурой плавления	От оранжевой до кирпично-красной
Кумароно-инденовые смолы мягкие	Красная, затем пурпурная и зеленая или коричневая
Бутадиен-стирольный каучук	От бледно-голубой до серо-зеленой
Хлоропрен	Красно-коричневая
Полиэфирные смолы	Отсутствует, иногда коричневая
Полиэтилен, полипропилен, поликарбонат, полиамид, полистирол, полиметилметакрилат, мочевино- и меламина-формальдегидные смолы, акрило-бутадиен-стирольные пластики	Отсутствует

В качестве цветного реагента, позволяющего проводить идентификацию полимеров, также используют раствор п-фуксина, молекулы которого претерпевают структурные изменения в зависимости от pH раствора (рис. 28):

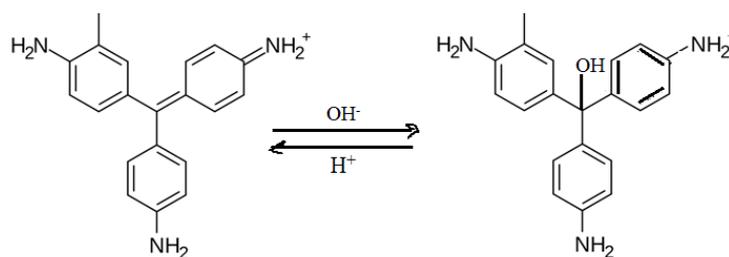


Рисунок 28 – Структурные превращения молекулы п-фуксина в кислой и щелочной средах

Образующееся в щелочной среде псевдооснование (п-розанилин) характеризуется отсутствием окраски в растворе, в то время как образующаяся в кислой среде соль характеризуется розовой окраской. В результате полимеры, характеризующиеся в условиях эксперимента кислой средой, окрашивают фуксиновый раствор в розовый цвет (табл. 18).

Таблица 18 – Окраска полимеров в реакции с фуксином [25]

Полимер	Окраска раствора фуксина
Фенолформальдегидные	Растворяются, окрашивая раствор в красно-фиолетовый или оранжевый цвет
Карбамидно-формальдегидные, анилино-формальдегидные	Растворяются, не окрашивают раствор
Меламино-формальдегидные, полиуретаны на основе простого эфира, полиамиды на основе дифениламина и пиромеллитовой кислоты, эпоксидные на основе гликоля и эпихлоргидрина, поликарбонаты, полисульфоны, полимеры на основе олефинов, полимеры метакриловой кислоты	Не растворяются и не окрашиваются
Полиуретаны на основе сложного эфира, капрон, полиамиды на основе диамина с дикарбоновыми кислотами, полимеры акриловой кислоты	Не растворяются, окрашиваются
Эпоксидные на основе дифенилпропана и эпихлоргидрина	Не растворяются, слабо окрашиваются
Эпоксидные на основе низкомолекулярных продуктов конденсации эпихлоргидрина	Не растворяются, вначале слабо окрашиваются, затем окраска исчезает

Важнейшими в определении природы полимера или олигомера являются качественные реакции на отдельные элементы [27]. Их проводят из пробы, получаемой сплавлением полимера с натрием после растворения продуктов сплавления в воде.

Для открытия азота к фильтрату прибавляют соединения железа (II), переводя соединения азота в кислой среде в состав берлинской лазури синего цвета.

Для открытия галогенов (за исключением фтора) проводят реакцию с раствором нитрата серебра и по характеру осадка определяют природу галогена. Одновременно с горением проводят пробу Бельштейна, основанную на образовании галогенидов меди, появление которых вызывает интенсивно-зеленую окраску пламени.

Для открытия фтора в подкисленном уксусной кислотой фильтрате проводят реакцию с хлоридом кальция. Образование студенистого белого осадка свидетельствует о присутствии фтора.

Для открытия серы пары, получаемые при нагревании полимера, пропускают через раствор ацетата свинца.

Открытие фосфора проводят после перевода в фосфаты реакцией с молибдатом аммония или с магниезиальной смесью [16].

Определение химическими методами функциональных групп, находящихся в полимерной цепи, основано на их непосредственном количественном взаимодействии с подходящими реагентами без предварительного разрушения цепи. Для функциональных групп, включенных в структуру полимера, характерны те же химические свойства, которыми характеризуются эти группы в составе низкомолекулярных соединений (отличия проявляются только в реакционной способности этих групп, связанной с количественными и структурными характеристиками полимера). В связи с этим приемы качественного анализа функциональных групп, изучаемые в курсе органической химии, могут быть перенесены на качественный анализ полимеров. В то же время такой перенос возможен при соблюдении двух условий:

- реакция должна протекать в гомогенной жидкой среде, и все исходные вещества, промежуточные и конечные продукты реакций должны быть растворимы в этой среде;

- в каждом элементарном акте реакции должна участвовать лишь одна функциональная группа полимера [2].

Особенности процессов растворения полимеров (образование, как правило, вязких растворов) приводят к возрастанию роли надмолекулярных эффектов, приводящих к ассоциации и агрегации макромолекул, что изменяет реакционную способность. Скорость взаимодействия также изменяется по отношению к соответствующим мономерам, что связано с «эффектом соседа» – влиянием большого числа функциональных групп соседних звеньев в полимере. Поэтому при разработке методов определения функциональных групп в составе полимера необходимо уделять внимание подбору растворителей и продолжительности проведения реакции.

Важную информацию может дать анализ ненасыщенности полимеров. Наличие двойных связей в полимере может указывать:

- на присутствие непредельных мономеров – исходных веществ, вступающих в полимеризацию;

- наличие двойных связей, оставшихся в полимере, при полимеризации полиенов;

- возникновение двойных связей в процессе образования или деструкции полимера.

Сделать предположение о наличии или отсутствии в структуре полимера кратных связей можно на основе реакций с раствором брома в воде или четыреххлористом углероде, или с растворами перманганата калия в слабощелочной среде.

При определении в структуре полимера гидроксильных групп следует учитывать, что они могут входить в состав как в виде спиртовой (например, полиэфир), так и в виде фенольной составляющей (фенопласты, поликарбонаты, полисульфоны).

Также возможно совместное присутствие в полимере спиртовых и фенольных гидроксидов, например, в структуре фенолформальдегидных и эпоксидных смол.

Обнаружение спиртовых гидроксидов проводят реакцией этерификации, как правило, с уксусным ангидридом, определяя в полученной системе образующийся сложный эфир реакцией с гидроксиламином в щелочной среде.

Фенольные гидроксиды качественно открывают с помощью водного раствора хлорида железа (III) или с помощью бромной воды.

При качественном определении в составе полимера аминогрупп, связанных с ароматическим кольцом, используют реакцию диазотирования с нитритом натрия в кислой среде. Полученное диазосоединение вводят в азосочетание, например, с β -нафтолом.

Аналогично определяют присутствие в полимере нитрогрупп, предварительно восстанавливая их в аминогруппы, например, цинковой пылью в соляной кислоте. Для определения же нитрогрупп в составе сложноэфирной группировки ее разрушают серной кислотой, а образующуюся при этом азотную кислоту вводят в реакцию с дифениламино.

Присутствие сульфогруппы количественно устанавливают после окисления системы концентрированной азотной кислотой (при необходимости жесткого окисления – царской водкой). Образующиеся сульфаты определяют солями бария [5].

Обеспечивающие средства: 1) тигельные щипцы или пинцет; 2) образцы исследуемых полимеров; 3) спиртовка; 4) пробирки; 5) стеклянные палочки; 6) гидроксид натрия, 40 %-й раствор, 10 %-й раствор, 3 %-й раствор; 7) хлорид цинка, концентрированный раствор; 8) азотная кислота концентрированная; 9) ацетат свинца, 10 %-й раствор; 10) ацетон; 11) дистиллированная вода; 12) муравьиная кислота, 85 %-й раствор; 13) соляная кислота, концентрированная и раствор 1 : 1; 14) реактив Швейцера: раствор гидроксида тетрааминмеди (II); 15) серная кислота, концентрированная; 16) уксусная кислота, концентрированная; 17) универсальная индикаторная бумага; 18) бензол; 19) нингидрин, 0,2 %-й раствор; 20) раствор I_2 в KI; 21) пикриновая кислота, раствор 10 мг/см³; 22) перманганат калия, 0,5 %-й раствор; 23) родамин С, раствор 0,3–0,4 г/дм³; 24) катионный синий К, раствор 0,1–0,2 дм³; 25) йодкрахмальная бумага; 26) медная проволока.

Задание: провести экспресс-анализ различными методами и качественные реакции на текстильные волокна разных групп.

Содержание работы

1. Идентификация текстильного волокна по поведению в пламени

С помощью тигельных щипцов или пинцета внести образец полимера в пламя спиртовки и провести наблюдение за его нагреванием, размягчением и загоранием.

Если образец начинает плавиться или сжигаться до возгорания, выдержите его в пламени до воспламенения, но не более 2 минут. Если в течение этого времени образец не загорается, то он относится к негорючим. При воспламенении образца отметить окраску пламени, характер горения, наличие или отсутствие копоти, изменение структуры материала при горении (вытягивание в нити, формирование шариков и др.).

После загорания образца удалить его из пламени и вести наблюдения за продолжением его поведения. Затем погасить пламя и отметить запах продуктов горения, направляя воздух от потухшего образца движением кисти к носу.

По окончании эксперимента окончательно затушить образец в чашке с песком, рассмотреть остаток после горения.

2. Экспресс-анализ текстильных волокон после пробы на сжигание

Если проба на сжигание позволяет однозначно отнести волокно к одной из четырех групп по процессу горения, проведите идентификацию волокна внутри группы.

Для анализа волокон I группы в пробирку налить 2–3 см³ 10 %-го раствора гидроксида натрия, поместить в раствор кусочек волокна длиной 1–2 см, перемешать стеклянной палочкой и наблюдать за процессом растворения. Если волокно не растворяется и слабо набухает, то оно изготовлено из льна или хлопка.

Если волокно набухает и быстро растворилось, прибавить к раствору 2–3 капли концентрированного раствора хлорида цинка. Медно-аммиачное и полинозное волокна при этом окрашиваются в светлый красно-фиолетовый цвет, а вискозное волокно – в темный сине-фиолетовый цвет.

Для анализа волокон II группы в пробирку налить 2–3 см³ концентрированной азотной кислоты, поместить в раствор кусочек волокна длиной 1–2 см, перемешать стеклянной палочкой и наблюдать за изменением волокна. Шерсть и натуральный шелк при этом набухают и окрашиваются в желтый цвет.

Во вторую пробирку налить 2–3 см³ 3 %-го раствора гидроксида натрия, поместить в раствор кусочек волокна длиной 1–2 см, перемешать стеклянной палочкой. Пробирку нагреть на пламени спиртовки до начала кипения раствора. Слить раствор в другую пробирку и прибавить к нему 2–3 капли раствора ацетата свинца (II). При действии щелочи шерсть и натуральный шелк растворяются. При добавлении ацетата свинца в присутствии шерсти выпадает черный осадок или раствор окрашивается в темно-коричневый цвет. В присутствии шелка выпадает белый осадок, либо осадок не образуется.

Для анализа волокон III группы в пробирку налить 2–3 см³ ацетона, поместить в раствор кусочек волокна длиной 1–2 см, перемешать стеклянной палочкой.

В ацетоне растворяется диацетатное волокно. Для дополнительного доказательства новый образец волокна внести в пробирку с 3 %-м раствором гидроксида натрия, перемешать стеклянной палочкой и выдерживать в растворе 3–5 мин. Извлечь волокно из пробирки, промыть дистиллированной водой и вновь внести в пробирку с ацетоном. Образец перестает растворяться.

Если волокно не растворилось, извлечь его из пробирки, подержать на воздухе несколько минут для испарения ацетона, внести в пробирку с 3 %-м раствором гидроксида натрия, перемешать стеклянной палочкой и кипятить на пламени спиртовки 2–3 мин. Отметить изменения: образец нитрона окрашивается в оранжевый цвет, а триацетатное волокно остается без изменений.

Для анализа образцов IV группы в пробирку налить 2–3 см³ 40 %-го раствора гидроксида натрия, поместить в раствор кусочек волокна длиной 1–2 см, перемешать стеклянной палочкой и кипятить на пламени спиртовки 3–5 мин. Наблюдать за растворением волокна: в растворе щелочи растворяется лавсан, но не растворяются полиамидные волокна и хлорин.

Во вторую пробирку налить 2–3 см³ 85 %-го раствора муравьиной кислоты, поместить в раствор кусочек волокна, не растворившегося в щелочи, длиной 1–2 см, перемешать стеклянной палочкой. Наблюдать за растворением волокна: в растворе муравьиной кислоты не растворяется хлорин, и растворяются полиамидные волокна.

Если волокно растворилось, новую порцию волокна поместить в пробирку, в которую налито 2–3 см³ раствора (1 : 1) соляной кислоты и перемешать стеклянной палочкой. К полученному раствору прибавить 1–2 см³ дистиллированной воды. Наблюдать за образованием осадка. Анид и капрон растворяются в соляной кислоте, а при разбавлении раствора выпадает осадок. Энант не растворяется в кислоте, и осадка из раствора при разбавлении не выпадает.

3. Экспресс-анализ текстильных волокон по растворимости в аналитических реагентах и кислотах

Для проведения анализа в пробирку налить 2–3 см³ реагента – растворителя (табл. 19), поместить в раствор образец волокна длиной 1–2 см, перемешать стеклянной палочкой и наблюдать за изменениями. Если волокно не растворяется в данном реагенте, извлечь образец из пробирки, промыть проточной водой и поместить в пробирку со следующим растворителем.

Таблица 19 – Поведение текстильного волокна в растворе реагента-растворителя [14]

Реагент-растворитель	Поведение волокна	
	Растворяется	Не растворяется
Реактив Швейцера	Вискозное, медно-аммиачное	Ацетатное, полиэфирное, полиамидное, хлорин, полиакрилонитрильное
Уксусная кислота (конц.)	Ацетатное, триацетатное	Полиэфирное, полиамидное, полиакрилонитрильное, хлорин
Соляная кислота (конц.)	Полиамидное (капрон, анид). При разбавлении выпадает осадок	Полиамидное (ундекан), полиэфирное, хлорин
Азотная кислота (конц.)	Полиакрилонитрильное (нитрон)	
Серная кислота (конц.)	Полиамидное (ундекан) – при разбавлении выпадает осадок; полиэфирное – при разбавлении осадка не образуется	Хлорин

4. Идентификация текстильного волокна по схеме экспресс-анализа

На рисунке 29 приведена сокращенная последовательность операций, позволяющих провести экспресс-идентификацию практически любого вида волокна, не проводя предварительной пробы на сжигание.

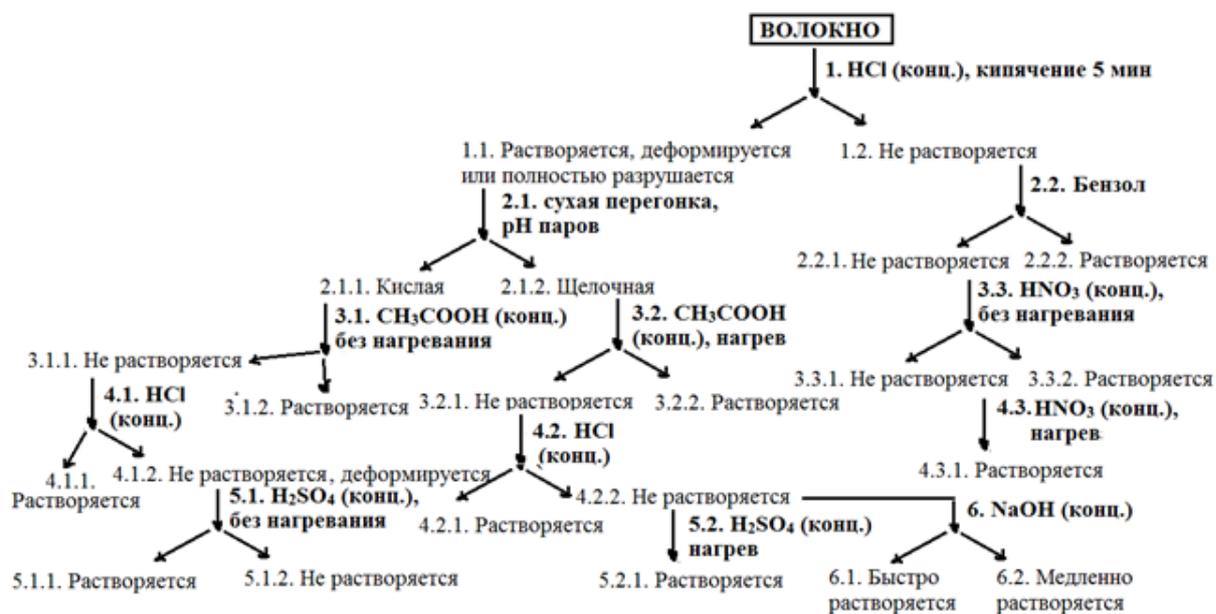


Рисунок 29 – Схема экспресс-анализа текстильных волокон [22]

Проведите идентификацию выданных для анализа текстильных волокон по предложенной схеме, используя следующую расшифровку:

- 1.1. – натуральные волокна (хлопок, лен, шерсть), искусственные волокна (вискозное, медно-аммиачное, триацетатное, ацетатное), синтетическое (полиамидное волокно);
- 1.2. – синтетические волокна (полиакрилонитрильное, перхлорвиниловое, полиэфирное);
- 2.1.1. – целлюлозные волокна (хлопок, лен, вискозное, медно-аммиачное, триацетатное, ацетатное);
- 2.1.2. – белковые волокна (шерсть, натуральный шелк), полиамидное волокно;
- 2.2.1. – полиэфирные волокна;
- 2.2.2. – полиакрилонитрильное волокно (нитрон);
- 3.1.1. – хлопок, лен, вискозное и медно-аммиачное волокна;
- 3.1.2. – диацетатное и триацетатное волокна;
- 3.2.1. – шерсть, натуральный шелк;
- 3.2.2. – полиамидные волокна;
- 4.1.1. – вискозное и медно-аммиачное волокна;
- 4.1.2. – хлопок, лен;
- 4.2.1. – шерсть, искусственные белковые волокна;
- 4.2.2. – натуральный шелк;
- 4.3.1. – полиэфирное волокно (лавсан);
- 5.1.1. – хлопок;
- 5.1.2. – лен;

- 5.2.1. – шерсть, искусственные белковые волокна;
- 6.1. – натуральная шерсть;
- 6.2. – искусственные белковые волокна.

5. Качественные реакции на текстильные волокна

Качественные реакции на шерсть и натуральный шелк

Образец волокна поместить в чашку Петри и нанести на него несколько капель концентрированной азотной кислоты. Отметить происходящие изменения.

Новый образец волокна погрузить в раствор пикриновой кислоты и выдержать в течение 3 мин. Извлечь образец, промыть дистиллированной водой и отметить произошедшие изменения.

Третий образец внести в раствор ацетата свинца (II), отметить происходящие изменения.

Четвертый образец внести в раствор нингидрина и кипятить в пламени спиртовки в течение 1 мин. Отметить происходящие изменения.

Качественные реакции на целлюлозные волокна (хлопок, вискозное, медно-аммиачное)

В пробирку налить 2–3 см³ концентрированного раствора хлорида цинка, прибавить равный объем раствора I₂ в KI и внести образец волокна. Через 3 мин отметить произошедшие изменения.

Новые образцы волокон внести в раствор реактива Швейцера и наблюдать за происходящими изменениями.

На образец вискозного волокна капнуть 2–3 капли концентрированной серной кислоты, отметить происходящие изменения.

Новый образец вискозного волокна внести в пробирку, содержащую 2–3 см³ водного раствора перманганата калия. Через 3–5 минут отметить произошедшие изменения.

Качественная реакция на ацетатные волокна

В пробирку налить 2–3 см³ водного раствора перманганата калия. Внести в раствор исследуемое волокно и через 3–5 минут отметить произошедшие изменения.

Качественные реакции на полиамидные волокна

В пробирку, содержащую 2–3 см³ раствора нингидрина, внести образец волокна и кипятить в пламени спиртовки в течении 1 мин. Отметить происходящие изменения.

Новый образец внести в пробирку, содержащую 2–3 см³ смеси растворов роданина С и катионного синего К, кипятить в пламени спиртовки в течение 2–3 мин. Извлечь образец, промыть холодной водой и отметить произошедшие изменения.

Качественные реакции на нитрон

Образец волокна внести в пробирку, содержащую 2–3 см³ смеси растворов роданина С и катионного синего К, кипятить в пламени спиртовки в течение 2–3 мин. Извлечь образец, промыть холодной водой и отметить произошедшие изменения.

Новый образец внести в пробирку, содержащую 2–3 см³ концентрированного раствора гидроксида калия, кипятить в пламени спиртовки в течение 2–3 мин. Отметить произошедшие изменения.

Качественные реакции на хлорсодержащие волокна

Тонкую медную проволоку прокалить в пламени спиртовки до исчезновения зеленой окраски пламени. На горячую проволоку нанести небольшой образец полимера и внести в пламя. Наблюдать за изменением окраски пламени.

В сухую пробирку внести новый образец волокна и нагревать пробирку в пламени спиртовки до начала обильного выделения паров от полимера. К горлу пробирки поднести йодкрахмальную бумагу и наблюдать за изменением ее окраски.

Качественные реакции на лавсан

В сухую пробирку поместить небольшой образец волокна и нагревать пробирку на пламени спиртовки до начала разложения полимера. Отметить изменения, происходящие на стенках пробирки.

Образец волокна внести в пробирку, содержащую 2–3 см³ смеси растворов роданида С и катионного синего К, кипятить в пламени спиртовки в течение 2–3 мин. Извлечь образец, промыть холодной водой и отметить произошедшие изменения.

Оформление результатов

На основании наблюдений за поведением текстильного волокна в пламени и после выноса из пламени сделать вывод о принадлежности выданных образцов к определенной группе по особенностям горения. Результаты оформить в виде таблицы 20.

Таблица 20 – Результаты определения групповой принадлежности текстильного волокна по наблюдению за его горением

№ образца	Описание процесса горения	№ группы

Провести экспресс-анализ выданных проб текстильных волокон после определения групповой принадлежности полимера по особенностям горения. Составить схему экспресс-анализа. Отметить явления, наблюдавшиеся при выполнении анализа, и привести результаты идентификации имеющихся текстильных волокон.

Описать результаты наблюдений, полученные при проведении экспресс-анализа выданных текстильных волокон по растворимости в реагентах-растворителях.

Составить пошаговое описание изменений, наблюдавшихся при проведении идентификации выданных образцов полимеров по упрощенной схеме экспресс-анализа без предварительного сжигания пробы. Написать результаты идентификации текстильных волокон, полученные в ходе экспресс-анализа.

Составить уравнения химических реакций, описывающие появление аналитического сигнала, наблюдаемого при проведении качественного анализа имеющихся текстильных материалов различной химической природы.

Контрольные вопросы

1. В чем заключаются основные сложности, возникающие при идентификации полимерных материалов и установлении их качественного состава?
2. Проанализируйте методы идентификации полимерных материалов. Укажите их достоинства и недостатки.
3. Укажите основные систематические признаки полимеров при их идентификации методом сжигания.
4. В чем проявляются существенные отличия процессов горения натуральных волокон от искусственных?
5. Диацетатное волокно растворяется в ацетоне. Но после обработки волокна водным раствором щелочи эта растворимость резко снижается. Объясните это явление.

Задачи для самостоятельного решения

1. Для качественного обнаружения в составе полимера азота, серы и галогенов может быть использован метод Ж. Лассеня, заключающийся в сплавлении пробы образца полимера с металлическим калием или натрием с последующим растворением продуктов сплавления в воде и проведением из полученного раствора соответствующих аналитических реакций. Составьте уравнения химических реакций, протекающих при использовании данного метода, если в качестве аналитических реагентов использованы смесь железных квасцов и хлорида железа (III), ацетат свинца (III) и нитрат серебра. Какую операцию необходимо провести перед определением галогенов, если в пробе одновременно с ними присутствуют соединения азота?
2. В составе полимерных материалов органического происхождения обычно присутствуют неорганические наполнители, например, стекловолокно, повышающее прочность, жесткость, теплостойкость. Полимерный материал массой 2,05 г поместили в тигель, предварительно прогретый до постоянной массы $m = 10,25$ г и выдерживали в муфельном шкафу при температуре 650°C до постоянной массы $m_1 = 10,28$ г. Рассчитать массовую долю неорганических наполнителей в выданном образце полимера.
3. При идентификации волокон на основе производных целлюлозы к пробе полимера прибавляют каплю концентрированной серной кислоты. Над пробой помещают фильтровальную бумагу, смоченную раствором ацетата анилина. При нагревании пробы фильтровальная бумага окрашивается в цвета от розового до красного. Объясните наблюдаемое явление с помощью уравнений химических реакций.
4. При определении свободного фенола в составе фенолальдегидных смол используют бромид-броматный метод. Для этого из образца полимера отгоняют с водяным паром свободный фенол и обрабатывают его смесью бромида и бромата калия в кислой среде. Затем к реакционной смеси приливают раствор йодида калия и титруют аликвоту раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Составьте уравнения химических реакций, протекающих при реализации данного метода.
5. Фенолформальдегидные смолы могут содержать в своем составе свободный формальдегид. Для его определения к аликвоте дистиллята, полученного при перегонке полимера с водяным паром, прибавляют раствор солянокислого гидроксиламина и титруют смесь 0,1 N раствором гидроксида натрия в присутствии бромфенола голубого до светло-пурпурной окраски. Составить уравнения химических реакций, описывающих процессы, протекающие при анализе.

Терминологический словарь

Аббревиатура полимеров – официально закрепленное сокращение для основных (базовых) полимеров, используемых для производства полимерных материалов, а также условные обозначения для составных частей сокращений и для специальных характеристик полимерных материалов. Основной документ, регламентирующий использование аббревиатур полимеров на территории Российской Федерации, – ГОСТ 33366.1-2015 Межгосударственный стандарт «Пластмассы. Условные обозначения и сокращения».

Жесткость полимерных материалов – качественная характеристика деформируемости твердых тел, описываемая модулем Юнга – отношением величины механического напряжения к относительной деформации материала. Жесткие полимерные материалы характеризуются значениями модуля Юнга выше 10^3 МПа, а мягкие – менее 10^2 Мпа.

Идентификация полимеров – установление тождества распознаваемого полимера с известным соединением по достаточному числу признаков. Для сравнительно полной идентификации полимера необходимо установить химический состав, принадлежность к высокомолекулярным соединениям, молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение, виды концевых и боковых групп, принадлежность к типу линейных, разветвленных или трехмерных полимеров, изомерию основной цепи и т.д.

Йодкрахмальную бумагу – тест-полоски, представляющие собой фильтровальную бумагу, пропитанную смесью растворов йодистого калия и крахмального клейстера. Используется для определения наличия в растворе веществ-окислителей, при наличии которых йодид-анион окисляется до молекулярного йода, изменяющего при реакции с крахмалом цвет бумаги на синий. В практике качественного анализа полимерных материалов используется для определения присутствия в пробе хлора или брома.

Качественная реакция – химическая реакция, позволяющая идентифицировать в исследуемом объекте наличие определенных химических элементов или функциональных групп по соответствующим внешним проявлениям, сопровождающим химическую реакцию (аналитический сигнал).

Качественный анализ полимеров – совокупность приемов и методов, направленных на установление химического состава, типа структуры и наличия функциональных групп в составе исследуемого полимера.

Количественный анализ полимеров – совокупность приемов и методов, направленных на установление брутто-формулы вещества, определение числа функциональных и концевых групп в полимерных цепях, определение молекулярной массы полимера и размеров молекул, определение физико-химических характеристик полимера (степень кристалличности, показатель преломления, спектральные характеристики и т.д.); на идентификацию и количественное определение в составе полимерных материалов различных ингредиентов и примесей (наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов, красителей, остаточных мономеров, катализаторов, инициаторов и т.д.).

Маркировка полимерных материалов – нанесение на изделие из полимерного материала символьного обозначения для классификации полимера и общего описания его свойств. Маркировка осуществляется путем нанесения на изделие треугольного символа с тремя стрелками – «петли Мебиуса», внутри которой ставится цифра, а под ней – буква, обозначающие тип пластмассы, описывающие ее эксплуатационные и физические свойства и класс опасности пластмасс.

Метод Лассеня – способ качественного обнаружения в составе органических соединений азота, серы и галогенов, предложенный в 1843 г. французским химиком Ж.Л. Лассенем. Метод заключается в сплавлении анализируемого соединения с натрием или калием с последующим обнаружением азота в виде цианида реакцией с берлинской лазурью; серы из сульфидов – с помощью катионов свинца, а галогенов в составе галогенидов – реакцией с нитратом серебра.

Пиролиз полимеров – процесс термохимической деструкции полимеров при высокой температуре без доступа воздуха, в результате которого полимер разлагается на более простые соединения.

Плотность полимера – отношение массы образца полимера к занимаемому этим образцом объему. Единица измерения плотности – г/см³.

Проба Бейльштейна – качественная реакция, используемая для определения наличия в пробе исследуемого образца галогена. Реакция предложена в 1872 г. российским химиком Ф.К. Бейльштейном и заключается в появлении ярко-зеленой окраски пламени при внесении в него медной проволоки, смоченной раствором исследуемого вещества (эффект образования галогенидов меди, летучих при высокой температуре).

Проба Либермана – Шторха – Моравского – цветная реакция, используемая для качественной идентификации полимеров, основанная на образовании окрашенных соединений при их реакции с уксусным ангидридом. По изменениям окраски и скорости этих изменений проводится отнесение к определенному полимеру.

Прозрачность полимера – отношение интенсивности света, прошедшего через образец полимера, к интенсивности падающего светового потока. Измеряется в процентах от падающего света. Все аморфные пластмассы прозрачны. Частично кристаллические полимеры, как правило, полупрозрачны.

Реактив Швейцера – водный раствор гидроксида тетраамминмеди (II) – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Назван в честь швейцарского химика М.Э. Швейцера, обнаружившего способность этого реактива растворять целлюлозу. Используется в промышленности для получения медно-аммиачного шелка, а также в аналитической практике для определения вида целлюлозного волокна по картине его набухания (проба Швейцера).

Стойкость полимера к раздиру (сопротивление раздиру) – показатель, демонстрирующий прочностные свойства полимерного материала, выражаемый силой, необходимой для полного раздира образца полимера при разрастании уже имеющегося на нем надреза (разреза) или для поперечного раздира образца по всей толщине. Единица измерения – кН/м.

Эластичность полимера – способность полимера к обратимой деформации, к восстановлению формы и размера после прекращения действия внешних сил.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем учебном пособии представлены материалы для организации и проведения лабораторных работ, а также самостоятельной работы по дисциплине «Химия высокомолекулярных соединений».

В описании каждой лабораторной работы приведен краткий теоретический материал, позволяющий подготовиться к ее осознанному выполнению, вопросы для самоподготовки, сформулированы цель и задачи работы. Описание каждой лабораторной работы содержит перечень необходимых материалов и оборудования. В конце каждой работы приведены вопросы по теоретической и практической части занятия, представлены материалы для самостоятельной работы студентов.

Структура учебного пособия построена таким образом, чтобы студент самостоятельно мог разобраться в терминах, понятиях и теории вопроса. Данное учебное пособие поможет студентам овладеть методологией исследований структуры и свойств высокомолекулярных соединений и материалов на их основе, закрепить представления о способах их получения, обуславливающих возможности дальнейшего практического применения. Выполнение аналитических операций позволит расширить представления о возможностях использования качественного и количественного химического анализа для решения прикладных задач в области химии высокомолекулярных соединений, закрепить навыки обработки и интерпретации данных, полученных в ходе наблюдений за процессами и явлениями, происходящими при выполнении химического эксперимента, а также на основе числовых данных. Подготовка отчетов по итогам выполнения лабораторных работ на основе заданий, приведенных к ним, расширит опыт представления результатов химического эксперимента в различных формах.

Учебное пособие предназначено главным образом для студентов вузов, обучающихся по направлениям подготовки бакалавров и магистров в области химического образования. Оно может оказаться полезным преподавателям вузов, учителям школ и педагогам системы дополнительного образования при реализации внеурочной работы обучающихся.

Авторы будут благодарны читателям за замечания и предложения по улучшению как содержания учебного пособия, так и формы изложения материала.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Бруяко, М.Г. Химия и технология полимеров: учебное пособие / М.Г. Бруяко, Л.С. Григорьева, А.М. Орлова. – Москва: МИСИ-МГСУ, Ай Пи Ар Медиа, ЭБС АСВ, 2024. – 131 с. – ISBN 978-5-7264-3449-0. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/140542.html> (дата обращения: 14.12.2024).
2. Шашканова, О.Ю. Высокомолекулярные соединения: учебное пособие / О.Ю. Шашканова. – Липецк: Липецкий государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2023. – 64 с. – ISBN 978-5-00175-224-0. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/137408.html> (дата обращения: 07.10.2024).
3. Сашина, Е.С. Химия полимеров: учебное пособие / Е.С. Сашина, О.И. Яковлева, М.С. Калугина. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2023. – 75 с. – ISBN 978-5-7937-2238-4. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/140201.html> (дата обращения: 07.10.2024).
4. Шишонок, М.В. Химия высокомолекулярных соединений: учебное пособие / М.В. Шишонок. – Минск: Вышэйшая школа, 2021. – 640 с. – ISBN 978-985-06-3385-9. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/120094.html> (дата обращения: 07.10.2024).

Дополнительная литература

5. Галяветдинов, Н.Р. Технология обработки материалов: полимеры: учебное пособие / Н.Р. Галяветдинов, Г.А. Талипова, Р.Р. Сафин. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2020. – 136 с. – ISBN 978-5-7882-2824-2. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/109617.html> (дата обращения: 07.10.2024).
6. Григорьев, Е.И. Технология полимеров: практикум / Е.И. Григорьев, Е.Н. Черезова, Е.С. Макарова. – Казань: Издательство КНИТУ, 2021. – 156 с. – ISBN 978-5-7882-3070-2. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/129170.html> (дата обращения: 07.10.2024).
7. Карманова, О.В. Технология полимерных материалов (Теория и практика): учебное пособие / О.В. Карманова, М.С. Щербакова, А.С. Москалев. – Воронеж: Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2021. – 136 с. – ISBN 978-5-00032-545-2. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/120382.html> (дата обращения: 07.10.2024).
8. Лим, Л.А. Теоретические основы производства и переработки полимеров. Высокомолекулярные соединения: практикум / Л.А. Лим, А.А. Хребтов; под ред. В.А. Реутова. – Москва: Ай Пи Ар Медиа, 2023. – 82 с. – ISBN 978-5-4497-2272-0. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/132517.html> (дата обращения: 07.10.2024).
9. Ногачева, Э.Р. Теоретические основы переработки полимерных материалов: лабораторный практикум / Э.Р. Ногачева, А.Г. Ногачев. – Самара: Самарский государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2020. – 58 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/105237.html> (дата обращения: 07.10.2024).
10. Осовская, И.И. Технология полимеров. Функциональные группы синтетических и растительных полимеров: учебное пособие / И.И. Осовская, Т.Ю. Кирилэ. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2022. – 53 с. – ISBN 978-5-91646-317-0. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/140188.html> (дата обращения: 07.10.2024).

11. Теоретические основы получения полимеров: учебное пособие / сост. С.В. Портнова, С.В. Сушкова. – Самара: Самарский государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2020. – 96 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/105075.html> (дата обращения: 07.10.2024). – DOI: <https://doi.org/10.23682/105075>.

12. Теоретические основы получения полимеров: лабораторный практикум / сост. С.В. Портнова, С.В. Сушкова. – Самара: Самарский государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2020. – 75 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/105076.html> (дата обращения: 07.10.2024). – DOI: <https://doi.org/10.23682/105076>.

13. Технология получения и переработки полимерных композиционных материалов: лабораторный практикум / И.В. Нечаев, И.Н. Ягрушкина, М.В. Дюльдина, А.В. Гречухин. – Самара: Самарский государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2021. – 49 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/111781.html> (дата обращения: 07.10.2024).

14. Химия высокомолекулярных соединений: методические указания к лабораторным работам / сост. Т.А. Вахонина, Е.Н. Мочалова. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016. – 48 с. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/63547.html> (дата обращения: 07.10.2024).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аввакумова, Н.И. Практикум по физике и химии полимеров: учебное издание / Н.И. Аввакумова, Л.А. Бударина, С.М. Дивгун и др. – Москва: Химия, 1990. – 304 с. – ISBN 5-7245-0165-1.
2. Анализ полимерных композиционных материалов / сост. Н.В. Романова, Л.Н. Шафигуллин, И.Ф. Гумеров, М.И. Гумеров. – Набережные Челны: НЧИ (ф) КФУ, 2017. – 30 с.
3. Андриевская, Н.В. Химия полимеров: лаб. практикум / Н.В. Андриевская. – Красноярск: СибГУ им. М.Ф. Решетнева, 2023. – 84 с.
4. Байбурдов, Т.А. Синтез, химические и физико-химические свойства полимеров акриламида: учебное пособие для бакалавров, магистров и аспирантов / Т.А. Байбурдов, А.Б. Шиповская. – Саратов: Саратовский источник, 2019. – 94 с. – ISBN 978-5-91879-921-5.
5. Березина, Е.М. Химические реакции полимеров: учебно-методическое пособие / Е.М. Березина, Г.И. Волкова, В.Н. Манжай, А.С. Кучевская. – Томск: Томский государственный университет, 2010. – 160 с.
6. Варлан, К.Е. Синтез, реакции и основы физикохимии полимеров: методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Химия и физика высокомолекулярных соединений» для студентов направлений 6.051301 – Химическая технология; 6.040101 – Химия / К.Е. Варлан. – Днепрпетровск: ДНУ-ХХТ, 2015. – 59 с.
7. Высокомолекулярные соединения: учебник и практикум для академического бакалавриата / под ред. А. Б. Зезина. – Москва: Юрайт, 2016. – 340 с. – ISBN 978-5-9916-5603-0.
8. Зильберман, Е.Н. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений (Радикальная полимеризация, ионная полимеризация, сополимеризация): учебное пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов / Е.Н. Зильберман, Р.А. Новолокина. – Москва: Высшая школа, 1984. – 224 с.
9. Кузнецов, А.К. Лабораторный практикум по курсу «Физико-химия полимеров»: учебное пособие для студентов специальности 240201 «Технология и оборудование производства химических волокон и композиционных материалов на их основе» / А.К. Кузнецов, И.М. Захарова. – Иваново: ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, 2007. – 96 с.
10. Лабораторные работы по общей химической технологии высокомолекулярных соединений: метод. указания / сост. О.И. Тужиков, Е.Б. Чернышова. – Волгоград: ВолгГТУ, 2018. – 24 с.
11. Лабораторный практикум по химической технологии полимеров: Часть I. Поликонденсационные полимеры: метод. указания / сост. Т.П. Алейникова, И.А. Хардина; О.И. Тужиков; ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2015. – 28 с.
12. Липин, В.А. Теоретические и экспериментальные методы исследования в химии полимеров: учеб. пособие / В.А. Липин, Т.Е. Горкина. – Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. – 69 с. – ISBN 987-5-91646-245-6.
13. Мельникова, М.А. Полимерные материалы: свойства, практическое применение: учебное пособие / М.А. Мельникова. – Благовещенск: Амурский государственный университет, 2013. – 86 с.
14. Мельникова, М.А. Практикум по химии и физике полимеров и полимерных материалов: учебное пособие / М.А. Мельникова. – Благовещенск: Амурский государственный университет, 2015. – 100 с.

15. Мельникова, М.А. Физика и химия полимеров: методические указания к лабораторным работам для студентов направления подготовки 100800.62 «Товароведение» / М.А. Мельникова. – Благовещенск: Амурский государственный университет, 2015. – 27 с.
16. Методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Теоретические основы химии высокомолекулярных соединений» / сост. А.К. Кузнецов, И.М. Захарова, Т.Г. Шикова. – Иваново: ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, 2007. – 40 с.
17. Осовская, И.И. Дополнительные главы технологии полимерных материалов. Растворы полимеров: учебное пособие / И.И. Осовская, А.В. Смирнова, Г.Ю. Хамитова. – Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД, 2017. – 35 с.
18. Осовская, И.И. Термопласты. Новейшие достижения в технологии и переработке полимеров. Кейсы и тесты: учебное пособие / И.И. Осовская, А.А. Новикова. – Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД, 2019. – 134 с. – ISBN 978-5-91646-168-8.
19. Осовская, И.И. Технология полимеров. Методы получения высокомолекулярных соединений: учеб. пособие / И.И. Осовская, А.Е. Баранова. – Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД, 2023. – 74 с. – ISBN 978-5-91646-342-2.
20. Осовская, И.И. Химические волокна. Комплексное использование древесины: природные и химические волокна: учебное пособие / И.И. Осовская. – Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД, 2020. – 96 с. – DOI: <https://doi.org/10.23682/118429>.
21. Осовская, И.И. Эластомеры: учебное пособие / И.И. Осовская, Е.В. Савина, В.Е. Левич. – Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД, 2016. – 126 с. – ISBN 978-5-91646-085-8.
22. Попова, Г.С. Анализ полимеризационных пластмасс / Г.С. Попова, В.П. Будтов, В.М. Рябикова, Г.В. Худобина. – Ленинград: Химия, 1988. – 304 с. – ISBN 5-7245-0050-7.
23. Ровкина, Н.М. Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров. Часть I. Получение полимеров методами полимеризации: учебное пособие / Н.М. Ровкина, А.А. Ляпков. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 212 с. – ISBN 978-5-4387-0420-3.
24. Ровкина, Н.М. Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров. Часть I. Основные методы получения полимеров: учебное пособие / Н.М. Ровкина, А.А. Ляпков. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2007. – 132 с.
25. Ровкина, Н.М. Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров. Часть I. Исходные реагенты для получения полимеров: учебное пособие / Н.М. Ровкина, А.А. Ляпков. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 275 с.
26. Успенская, М.В. Руководство к практическим и лабораторным работам по технологиям переработки полимеров / М.В. Успенская, М.И. Фокина. – Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2022. – 66 с.
27. Физико-химия полимеров: лабораторный практикум / сост. В.Ю. Сергеев. – Витебск: ВГТУ, 2021. – 41 с.
28. Химия и физика полимеров: учебное пособие по самостоятельной работе и лабораторному практикуму / С.Я. Карасева, Ю.А. Дружинина. – Самара: СГТУ, 2014. – 115 с.
29. Химия и физика полимеров. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-480102 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» / Н.Р. Прокопчук, О.М. Касперович, О.А. Кротова, А.В. Лешкевич. – Минск: БГТУ, 2021. – 126 с. – ISBN 978-985-530-890-5.
30. Чухланов, В.Ю. Практикум по основам технологии переработки пластических масс / В.Ю. Чухланов, Ю.Т. Панов. – Владимир: Изд-во Владимирского государственного университета, 2006. – 72 с. – ISBN 5-89368-661-6.

ПРИЛОЖЕНИЕ

СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

Таблица 1 – Растворимость некоторых полимеров в органических растворителях и воде [17]

Полимер	Растворитель
Полиэтилен, полипропилен	Ароматические углеводороды (бензол, толуол и др.), хлорпроизводные углеводородов при нагревании
Полиакрилаты	Ацетон, сложные эфиры (этилацетат и др.), ароматические углеводороды, хлорпроизводные углеводородов
Полистирол	Ароматические углеводороды, хлорпроизводные углеводородов
Полиэфирные смолы линейного строения в неотвержденном состоянии	Низшие спирты, ацетон, сложные эфиры, хлорпроизводные углеводородов
Жидкие и неотвержденные фенолформальдегидные смолы	Ацетон, этиловый спирт
Жидкие и неотвержденные карбамидные смолы, карбоксиметилцеллюлоза, полиакриламид	Вода
Полиамидные смолы	Уксусная кислота
Сложные эфиры целлюлозы	Ацетон, сложные эфиры
Простые эфиры целлюлозы, поливинилхлорид	Хлорпроизводные углеводородов

Таблица 2 – Внешние признаки некоторых полимеров [14]

Полимер	Механические признаки	Состояние поверхности на ощупь	Цвет	Прозрачность	Блеск
1	2	3	4	5	6
Полиэтилен высокого давления	Мягкий, эластичный, стойкий к раздиру	Мягкая, гладкая	Бесцветная	Прозрачная	Матовая
Полиэтилен низкого давления	Жестковатый, стойкий к раздиру	Слегка маслянистая, гладкая, слабо шуршащая	Бесцветная	Полупрозрачная	Матовая
Полипропилен	Жестковатый, слегка эластичный, стойкий к раздиру	Сухая, гладкая	Бесцветная	Полупрозрачная или прозрачная	Средний

1	2	3	4	5	6
Поливинилхлорид	Жестковатый, стойкий к раздиру	Сухая, гладкая	Бесцветная	Прозрачная	Средний
Полистирол	Жесткий, стойкий к раздиру	Сухая, гладкая, сильно шуршащая	Бесцветная	Прозрачная	Высокий
Полиамид	Жесткий, слабо стойкий к раздиру	Сухая, гладкая	Бесцветная или светло-желтая	Полупрозрачная	Слабый
Полиэтилентерефталат	Жесткий, слабо стойкий к раздиру	Сухая, гладкая, сильно шуршащая	Бесцветная или с голубоватым оттенком	Прозрачная	Средний
Ацетат целлюлозы	Жесткий, не стойкий к раздиру	Сухая, гладкая	Бесцветная	Высокопрозрачная	Высокий
Целлофан	Жесткий, не стойкий к раздиру	Сухая, гладкая	Бесцветная	Высокопрозрачная	Высокий

Таблица 3 – Физические свойства некоторых полимеров [13]

Полимер	Плотность, г/см ³	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Температура плавления, °С
Полиэтилен низкой плотности	0,90–0,93	9–17	500	102–105
Полиэтилен высокой плотности	0,94–0,96	17–35	300	125–137
Полипропилен	0,90–0,93	41	300	160–176
Поливинилхлорид	1,35–1,43	45–55	120	150–220
Ориентированный полистирол	1,04–1,05	62–73	20	180
Полиамид	1,13–1,15	69–97	250–400	225
Полиэтилентерефталат	1,33–1,40	150–180	70–110	250–260
Поликарбонат	1,2	59	75	220–270
Ацетат целлюлозы	1,29–1,33	49–83	15–45	—
Гидрат целлюлозы (целлофан)	1,50–1,52	48–110	15–25	—

Таблица 4 – Особенности поведения некоторых полимеров в пламени [15]

Полимер	Поведение в пламени и горючесть	Характер пламени	Запах
1	2	3	4
Полиэтилен	Плавится, горит хорошо, с потеками, расплав капает. Капли после остывания похожи на застывший парафин, очень мягкие, жирные при растирании пальцами. При горении становится прозрачным, и сохраняет прозрачность длительное время после выноса из пламени, продолжая гореть	Светящееся, без копоти или с небольшим ее количеством, внутри окрашено в голубой цвет, с желтой верхушкой	Горящего парафина
Полипропилен	То же	То же	Более острый и ароматический, чем у полиэтилена, сладковатый. Дым с острым запахом жженой резины, сургуча
Поливинилацетат	Плавится, горит, продолжает гореть при удалении из пламени	Светящееся, желтое, окружено пурпурной каймой, с небольшим количеством копоти, искрящееся	Уксусной кислоты
Сополимер этилена с винилацетатом	То же	То же, но желтое	Уксусной кислоты и горящего парафина
Полиизобутилен	То же	Светящееся, коптящее	Слабый, напоминает запах резины
Полистирол	Легко воспламеняется, вспыхивает при поджигании. Горит легко и быстро. После удаления из пламени плавится, капает	Яркое, сильно коптящее (хлопья копоти тонкими паутинками взмывают вверх). Оранжевое или желтое	Сладковатый, цветочный
Поливинилбутираль	Плавится, горит хорошо, капает, продолжает гореть при удалении из пламени	Синеватое, светящееся, с белой верхушкой и небольшим количеством копоти	Масляной кислоты (прогорклого масла)
Поливинилформаль	То же	Голубая кайма у основания пламени. Без дыма	Слабый формальдегида
Поливинилацеталь	То же	Фиолетовый ореол, искры, без дыма	Уксусной кислоты или сладковатый фруктовый

1	2	3	4
Сополимер винилацетата с бутилакрилатом	То же	Желтое, с небольшим количеством копоти	Уксусной кислоты и раздражающий – акрилатов
Полиформальдегид	Спокойно горит, плавится, расплав капает. Продолжает гореть после вынесения из пламени	Синеватое, прозрачное, без копоти	Очень резкий, формальдегида
Полиакрилаты	Загораются не сразу. Продолжают гореть после удаления из пламени	Голубое, светящееся, с небольшой белой верхушкой	Острый, резко ароматический, вызывающий слезотечение
Полиметакрилат	Плавится, горит хорошо, с потрескиванием, продолжает гореть при удалении из пламени	Светящееся, синее, голубое снизу, слегка коптит	Сильный, сладкий, цветочно-плодовый
Акрилонитрил-бутадиен-стирольный пластик	Горит легко, при поджигании вспыхивает, продолжает гореть при удалении из пламени	Оранжево-желтое, много копоти	Горящей резины с примесью цветочного
Поликарбонат	Воспламеняется с трудом. Горит медленно, беспокойно. Постепенно затухает с образованием пузырей. При выносе из пламени затухает, образуя по месту горения хрупкий материал с налетом копоти	Оранжевое или желтое, светящееся, беспокойное, коптящее	Без запаха или с запахом фенола
Полиамид	При горении разбухает, «пшикает», образует горячие потеки. Горит после удаления из пламени. Застывшие капли очень твердые и хрупкие	Голубоватое с белой верхушкой и желтой каймой, без сажи	Паленого волоса, жженого рога, горелых растений
Полиуретан	Легко загорается, течет по каплям. После остывания капли липкие, жирные на ощупь	Светящееся синеватое с желтыми краями, коптящее, с легким серым дымом	Острый миндальный
Полиэтилен-терефталат	Медленно горит с плавлением. Затухает при вынесении из пламени	Желто-оранжевое, коптящее	Сладкий, ароматный
Эпоксидные смолы	Горит хорошо, продолжает гореть при удалении из пламени, постепенно самозатухая	Желтое, светящееся, коптящее	Острый запах жженой кости
Полиэфирные смолы	Плавится, горит, продолжает гореть при удалении из пламени	Светящееся, желтое, коптящее	Сладковатый
Феноло-фурфурольные и фуриловые смолы	То же	То же	Древесного угля

1	2	3	4
Феноло-формальдегидные смолы	Загорается с трудом (только в пламени горелки), горит плохо, трескается, но сохраняет форму, постепенно гаснет	Желтое со светло-голубыми кромками	Фенола и формальдегида
Меламино-формальдегидные смолы	Не горит	Белое	Резкий, рыбы (аммиака) и формальдегида
Мочевино-формальдегидные смолы	Горит плохо, сильно обугливается, по краям белый налет	Желтое	Аммиака, формальдегида
Полиимиды	Не плавится, почти не горит, обугливается	Нет	Нет
Поливинилхлорид	Горит, при удалении из пламени гаснет, размягчается	Ярко-зеленое, коптящее	Резкий, хлористого водорода
Поливинилиденхлорид	Горит, размягчается, при удалении из пламени гаснет, много черной золы	Ярко-зеленое, коптящее	Сладковатый, затем резкий, хлористого водорода
Политрифторхлорэтилен	Горит, при удалении из пламени гаснет	Зеленое с голубой верхушкой, немного белого дыма	Очень резкий хлоро- и фтороводорода
Поливинилфторид, поливинилиденфторид	Горит, при удалении из пламени гаснет	Желтое с копотью	Резкий фтороводорода
Политетрафторэтилен	Не плавится, не горит, разлагается	Желтое без копоти	Резкий фтороводорода
Поливиниловый спирт	Разбухает, размягчается, хорошо горит и продолжает гореть после удаления из пламени	Светящееся, синеватое	Жиры и рыбы
Целлюлоза, целлофан	Плавится, горит легко, продолжает гореть при удалении из пламени	Яркое, желто-белое, с легким дымом	Жженой бумаги
Этилцеллюлоза	Плавится, обугливается, хорошо горит, продолжает гореть при удалении из пламени	Окружено желто-зеленой каймой	Сладковатый, жженой бумаги
Нитрат целлюлозы	Мгновенно воспламеняется, вспыхивает, возможно разбрызгивание искр, и сгорает	Яркое, светящееся, белое, без дыма и копоти	Оксидов азота
Ацетилцеллюлоза	Плавится, горит легко, продолжает гореть при удалении из пламени	Желто-зеленая кайма и искры в пламени	Уксусной кислоты и жженой бумаги
Кремний-органические эластомеры	Горит неровно, гаснет, образуется белая зола	Желтое, белый дым, без копоти	Слабый горящего воска



Рисунок 1 – Схема анализа полимера на основе горения [29]

Таблица 5 – Идентификация полимеров по результатам пиролиза [2]

Полимер	Поведение при пиролизе	Характер среды водного раствора продуктов пиролиза (ед. рН)
Полиэтилен	Плавится, выделяется белый дым, на стенках конденсируется жидкость	Нейтральная (≈ 7)
Полипропилен	Плавится, выделяется белый дым, который поглощается дистиллированной водой, остается смола черного цвета	Нейтральная (≈ 7)
Полиамид	Плавится, выделяется газообразное вещество, осаждающееся в виде кристалликов. Остается вещество янтарного цвета	Слабокислая (≈ 6)
Полиуретан	Плавится, выделяется газообразное вещество, осаждающееся на стенках в виде желто-зеленого налета, остается маслянистая смола	Слабокислая (≈ 6)
Полистирол	Выделяется белый дым. В пробирке с дистиллированной водой собирается слой маслянистой белой жидкости. Остается желтая жидкость, застывающая в вязкую смолообразную массу	Нейтральная (≈ 7)
Акрилбутадиен-стирол	Плавится, темнеет, кипит, выделяется белый дым, растворяющийся в дистиллированной воде. На стенках – маслянистая жидкость. Остается темная смола, затвердевает	Нейтральная (≈ 7)
Полиформальдегид	Выделяется обильный белый дым, на стенках белый налет. В пробирке с дистиллированной водой нерастворимый слой жидкости. Остается порошок коричневого цвета	Нейтральная (≈ 7)
Поливинилацетат	Разлагается, выделяется газообразное вещество, поглощающееся дистиллированной водой	Кислая (≈ 5)
Полиметилметакрилат	Плавится, кипит, выделяется белый дым, растворяющийся в дистиллированной воде, на стенках капельки желтой жидкости. Остается прозрачная смола	Слабокислая (≈ 6)
Полиэтилентерефталат	Обугливается, плавится, образуется темная жидкость, кипит, выделяется белый дым. На стенках налет желтоватого цвета	Кислая (≈ 5)
Поливинилхлорид	Плавится, темнеет, в пробирке с дистиллированной водой маслянистая жидкость. Остается черная смола	Кислая (≈ 2)
Эпоксидные смолы	Плавится, кипит, выделяется белый дым, сначала слабый, затем интенсивный, в пробирке остается черная смола	Слабокислая (≈ 6)
Фторопласт	Темнеет, после долгого нагревания выделяется белый дым, на стенках белый налет	Слабокислая (≈ 6)

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ, ПОДГОТОВКЕ И ПРЕДСТАВЛЕНИЮ ИХ РЕЗУЛЬТАТОВ	5
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО СИНТЕЗУ ПОЛИМЕРОВ И АНАЛИТИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ СОСТАВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	7
Лабораторная работа 1 ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭФИРА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	7
Лабораторная работа 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ	14
Лабораторная работа 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА	23
Лабораторная работа 4 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ. РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	29
Лабораторная работа 5 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ. РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ	38
Лабораторная работа 6 КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ. НАБУХАНИЕ ПОЛИМЕРОВ В НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ. ПЛАСТИФИКАЦИЯ	46
Лабораторная работа 7 ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ, ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ПЛАСТМАССЫ, ВОЛОКНА, КАУЧУКИ	53
Лабораторная работа 8 АНАЛИЗ И РАСПОЗНАВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ВОЛОКОН	73
Заключение	91
Рекомендуемая литература	92
Библиографический список	94
Приложение. СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ	96

Учебное издание

Андрей Александрович Сутягин
Лилия Файзрахмановна Манжукова

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ
ПО ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Учебное пособие

ISBN 978-5-907869-80-6

Работа рекомендована РИС ЮУрГГПУ
Протокол № 33 от 2025 г.

Редактор О.В. Боярская
Технический редактор О.М. Нежиренко

Издательство ЮУрГГПУ
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69

Подписано в печать 22.04.2025 г.

Объем 6,0 уч.-изд. л. (12,21 усл. п. л.)

Тираж 50 экз.

Бумага офсетная

Формат 60x84/8

Заказ № _____

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии ЮУрГГПУ
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69